

Untersuchung der Tauglichkeit von Lignin und Ligninderivaten zur Verwendung in Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Hans Robert Wagner
aus Mississauga / Kanada

1. Referent:	Prof. Dr. Uwe Schröder
2. Referent:	Prof. Dr. Georg Garnweitner
eingereicht am:	25.09.2019
mündliche Prüfung (Disputation) am:	26.02.2020
Druckjahr 2020	

„Man muss Neues machen, um Neues zu sehen.“

Georg C. Lichtenberg

(1742 – 1799)

Physiker und Schriftsteller

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die bei der Entstehung dieser Arbeit geholfen haben. Herrn Prof Dr. Uwe Schröder danke ich für ein großartiges Umfeld, sein Vertrauen und der Möglichkeit diese Arbeit anfertigen zu dürfen. Aber auch für die Gelegenheit zur Teilnahme an interessanten Seminaren und Vorträgen.

Bei Prof. Dr. Garnweitner bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferates und seinen Einsatz.

Meinen Kollegen Igor, Seb, Waldi, André, Keith, Jonas, Basti und Hilke danke ich für die überragenden Kaffeepausen und den fachlichen Austausch. Dieser war mir immer eine große Hilfe und ein schöner Zeitvertreib.

Einen besonderen Dank gilt den Kollegen aus dem Batterielabor Nico, Tom, Niklas, Shuai, Mona und Sabine. Ohne euch wäre der Alltag im Labor echt trocken gewesen und diese Arbeit sähe nicht so aus, wie sie aussieht.

Aber vor allem bedanke ich mich bei meinen Eltern für ihre stetige Unterstützung während meines Studiums und für alles, was sie mir ermöglicht haben.

Abstract

In the present work, the natural product lignin was investigated as a modifiable starting material for the production of cathodes in lithium-ion cells, with the question of whether the material can be used in primary and secondary cells in the foreground.

In order to increase the naturally occurring mass-specific capacity of lignin, a selection of quinones was coupled to the lignin. For the preparation of the materials, a micro-wave-assisted Ullmann reaction was used. The physical characterization of the materials was carried out by means of infrared spectroscopy, elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy and OH characteristics. For electrochemical characterization, cyclic voltammetry and long-term scans were used, and an attempt was also made to use electrochemical impedance spectroscopy.

The physical characterization clearly showed that the attachment of quinones to lignin could be well implemented. Especially in nuclear magnetic resonance spectroscopy, this was demonstrated by the specific chemical shifts of the protons on the quinone.

The electrochemical studies showed very clearly that it is not possible to use lignin in rechargeable lithium-ion batteries because the materials show hardly any reversible behavior. However, it could be clearly demonstrated that the coupling of quinones to lignin resulted in a substantial increase in mass-specific capacity.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Naturstoff Lignin als modifizierbares Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kathoden in Lithium-Ion-Zellen untersucht, wobei die Frage, ob das Material in primären und sekundären Zellen Verwendung finden kann, im Vordergrund stand.

Um die natürlich vorhandene massenspezifische Kapazität des Lignins zu steigern, wurde an das Lignin eine Auswahl von Chinonen gekoppelt. Zur Herstellung der Materialien wurde dabei eine mikrowellenunterstützte Ullmann-Reaktion benutzt. Die physikalische Charakterisierung der Materialien erfolgte dabei mittels Infrarotspektroskopie, Elementaranalyse, Kernspinresonanzspektroskopie und OH-Kennzahlen. Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden Cyclovoltammetrie und Langzeitscans verwendet, wobei auch der Versuch unternommen wurde, elektrochemische Impedanzspektroskopie anzuwenden.

Die physikalische Charakterisierung zeigte deutlich, dass die Anbindung der Chinone am Lignin gut umgesetzt werden konnte. Besonders bei der Kernspinresonanzspektroskopie wurde dies durch die spezifischen chemischen Verschiebungen der Protonen am Chinon nachgewiesen.

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten sehr deutlich, dass eine Verwendung von Lignin in wieder aufladbaren Lithium-Ionen-Batterien nicht möglich ist, da die Materialien kaum reversibles Verhalten zeigen. Jedoch konnte klar dargestellt werden, dass die Kopplung der Chinone am Lignin zu einer wesentlichen Steigerung der massenspezifischen Kapazität führte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Organische Elektrodenmaterialien.....	2
1.2	Organische Elektrodenmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen	6
1.3	Aufgabenstellung.....	7
1.4	Anmerkungen zur Durchführung der Arbeit	8
2	Lignin	9
2.1	Industrielle Gewinnung von Lignin	13
3	Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle	17
3.1	Elektroden	18
3.2	Kathode	19
3.3	Anode	20
3.3.1	Graphit.....	21
3.3.2	Amorpher Kohlenstoff.....	22
3.4	Separator	23
3.5	Elektrolyt	24
3.5.1	Lösungsmittel	24
3.5.2	Leitsalze	25
3.6	Solid Electrolyte Interface (SEI)	26
4	Elektrochemische Methoden	27
4.1	Cyclovoltammetrie	27
4.1.1	Semi-infinite Zelle.....	33
4.1.2	Dünnschichtzelle	35
4.2	Galvanostatische Zyklierung.....	37
4.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	38
4.4	Kramers-Kronig-Beziehung.....	40
5	Synthesen der ligninbasierten Elektroden	43

5.1	Synthese der Anthracenderivate.....	44
5.2	Reduktion des 4-Chlorcatechol zu 4-Chlorbrenzcatechin	45
5.3	Modifizierung von Lignin mittels Aluminiumchlorid	45
5.4	Substitution der chinoiden Systeme am Lignin	46
6	Messmethoden.....	47
6.1	Strukturcharakterisierungen	47
6.1.1	Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie	47
6.1.2	Bestimmung der OH-Kennzahlen	47
6.1.3	¹ H-NMR.....	49
6.2	Versuchszellenaufbau.....	50
6.2.1	Elektrodenpräparation	50
6.2.2	Zellfertigung	50
6.3	Elektrochemische Untersuchungsmethoden	51
6.3.1	Vorbereitung der Testzellen	51
6.3.2	Lade- / Entlade-Zyklus (LE-Zyklus)	51
6.3.3	Cyclovoltammetrische Messungen	52
6.3.4	Langzeitscans.....	52
6.3.5	EIS-Messungen	52
7	Resultate I: Strukturelle Untersuchungen der Proben	53
7.1	Infrarotspektroskopie.....	54
7.2	Elementaranalyse	55
7.3	Hydroxy-Zahl-Bestimmung.....	58
7.4	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	59
7.4.1	Analyse der Proben TCI und T-A.....	62
7.4.2	Analyse der Ligninderivate	63
7.5	Diskussion.....	66
8	Resultate II: Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften	69
8.1	Cyclovoltammetrie	69

8.2	Langzeittest	75
8.3	Impedanzmessungen.....	78
8.4	Diskussion	80
9	Fazit und Ausblick.....	83
	Literaturverzeichnis	87
	Anhang	91

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Zwei-Elektronen-Reduktion am Beispiel des Hydrochinons.....	2
Abbildung 1-2: Reaktionsgleichungen des Lignins mit Lithium bei bestimmten Potentialen.....	6
Abbildung 1-3: Probensystematik.	8
Abbildung 2-1: Grundbausteine des Lignins.....	9
Abbildung 2-2: Beispiel einer Ligninstruktur.	10
Abbildung 2-3: Polymerisation des Coniferylalkohols zu Lignin.....	11
Abbildung 2-4: Beispiele möglicher Bindungen im Makromolekül Lignin.	12
Abbildung 2-5: Reaktion des Sulfat-Verfahrens am Beispiel einer β -O-4-Bindung.....	13
Abbildung 2-6: Hauptreaktion des Lignins beim Sulfitaufschluss	14
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators.....	17
Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau einer Komposit-Elektrode.....	19
Abbildung 3-3: Struktur des Graphits.....	21
Abbildung 3-4: Interkalation von Lithium in Graphit	22
Abbildung 3-5: Strukturmodelle der verschiedenen kohlenstoffbasierten Anodenmaterialien	22
Abbildung 4-1: Symbolischer Verlauf des angelegten Potentials bei einer einer cyclovoltammetrischen Messung.	27
Abbildung 4-2: Beispiel eines Cyclovoltammogramms eines reversiblen Systems.....	28
Abbildung 4-3: Der Transferkoeffizient als Indikator für die Symmetrie der Reaktionsbarriere	31
Abbildung 4-4: Einfluss der Geschwindigkeitskonstante auf die Form des CV's	32
Abbildung 4-5: Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die CV's einer Mikroelektrode	33
Abbildung 4-6: Beispiel eines Aufbaus einer Dünnschichtzelle	35
Abbildung 4-7: Beispiel eines CV's einer Dünnschichtzelle.....	35
Abbildung 4-8 : Galvanostatische Messung.	37
Abbildung 4-9: Zusammenhang zwischen Strom, Spannung und Impedanz eines Systems.	38
Abbildung 4-10: Elektrische Schaltung mit zugehörigem Nyquist-Plot.....	39
Abbildung 5-1: Reaktionsgleichung der Ullmann-Reaktion	43
Abbildung 5-2: Katalysezyklus der Ullmann-Reaktion.....	43
Abbildung 5-3: Anthracenderivate mit den jeweiligen Substituenten.....	44
Abbildung 6-1: Beispiel einer Titrationskurve zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes.....	49
Abbildung 6-2: Schematischer Aufbau einer ECC-Ref-Zelle	50
Abbildung 7-1: IR-Spektren der Proben.	54
Abbildung 7-2: Ergebnisse der Elementaranalyse.....	56

Abbildung 7-3: Strukturelemente von Lignin und ihren Zuordnung zu Protonensignalen in ^1H -NMR-Spektren	60
Abbildung 7-4: ^1H NMR-Spektrum aufgeteilt in drei wesentliche Bereiche	60
Abbildung 7-5: Untersuchte Chinone mit den jeweiligen simulierten chemischen Verschiebungen der Protonen.....	61
Abbildung 7-6: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Proben TCI und T-A.....	62
Abbildung 7-7:Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Proben TCI und T-A	63
Abbildung 7-8: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Proben T-A,T-A_BQ und T-A-CQ.....	64
Abbildung 7-9: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Proben T-A, T-A-AQ I und T-A-AQ II	65
Abbildung 7-10: Schematische Darstellung einer Hydroxylierung.....	67
Abbildung 8-1: Cyclovoltammogramm der Probe T-BQ.....	70
Abbildung 8-2: Bildung des Mittelwertes.....	71
Abbildung 8-3: Fit des Mittelwertes.....	71
Abbildung 8-4: Gegenüberstellung der spezifischen Ladekapazitäten und der Entlade-Lade-Verhältnisse.....	76
Abbildung 8-5:Beispiel einer OCV-Messung von zwei Zellen.....	79
Abbildung 8-6: Gegenüberstellung von Impedanzspektren und der Kramers-Kronig-Abweichungstests.	79

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Beispiele von Chinonen mit elektronenschiebenden und –ziehenden Substituenten.	3
Tabelle 1-2: Beispiele von Anthrachinonen bei unterschiedlichen Positionen der Ketogruppen	4
Tabelle 1-3: Beispiele von polymerisierten Chinonen.....	5
Tabelle 3-1: Vergleich der wichtigsten Vertreter von Aktivmaterialien für Kathoden	20
Tabelle 3-2: Vergleich ausgewählter Carbonate.	25
Tabelle 5-1: Einwaagen der Proben für die Mikrowellensynthese	46
Tabelle 7-1: Zuordnung der Probenamen.	53
Tabelle 7-2: Bandenzuordnung der IR-Spektren ^[55]	55
Tabelle 7-3:Vergleich der Massenanteile der Proben TCI, T-A, T-BQ mit T-BQ _{theor}	56
Tabelle 7-4:Vergleich der Massenanteile der Proben T-A, T-A-BQ, T-A-CA sowie T-A-BQ _{theor} und T-A-CA _{theor}	57
Tabelle 7-5:Vergleich der Massenanteile der Proben T-A, T-A-AQ I, T-A-AQ II sowie T-A-AQ I _{theor} und T-A-AQ II _{theor}	57
Tabelle 7-6:Ergebnisse der Hydroxylzahl-Bestimmungen.....	58
Tabelle 7-7: Zuordnung der Signale im ¹ H-NMR-Spektrum.....	59
Tabelle 8-1:Aus den Mittelwerten berechnete Gesamtkapazitäten.....	72
Tabelle 8-2: Potentiallagen und Kapazitäten der angepassten Peaks A.	73
Tabelle 8-3: Potentiallagen und Kapazitäten der angepassten Peaks B.	73
Tabelle 8-4: Ladekapazitäten und ELV's in Abhängigkeit der durchlaufenen Zyklen.	77
Tabelle 8-5:Vergleich der Kapazitäten aus CV-Messungen und nach dem ersten Zyklus der Langzeitscans.....	81
Tabelle 8-6: Zusammenstellung der mit verschiedenen Methoden bestimmten Probenkapazitäten.	82

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Abkürzungen	Bedeutung
CPE	Constant Phase Element
CV	Cyclovoltammetrie
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
ELV	Enlade-Lade-Verhältnis
EMC	Ethylmethylcarbonat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
ESG	elektronenschiebende Gruppen
EZG	elektronenziehende Gruppen
GEIS	Galvanostatisch Elektrochemische Impedanzspektroskopie
LCO	Lithiumkobaltoxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphor-Oxid
LMnP	Lithiummanganphosphat
LMO	Lithiummanganoxid
NMC	Lithiumnickelmangankobaltoxid
OCV	open circuit voltage
OHZ	Hydroxyzahl
PC	Propylencarbonat
PVdF	Polyvenyldifluorid
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Solid eletrolyte interface
SZ	Säurezahl

Chemische Formeln

Formel	Bedeutung
AlCl_3	Aluminiumchlorid
LiFePO_4	Lithiumeisenphosphoroxid
LiPF_6	Lithiumhexafluorophosphat
LiCoO_2	Lithiumkobalt(III)oxid
LiMn_2O_4	Lithiummanganoxid
LiMnPO_4	Lithiummanganphosphat
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$	Lithiumnickelmangankobaltoxid
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	Lithiumnickelmanganoxid

Formelzeichen

Formel	Bedeutung	Einheit
Römische Zeichen		
A	Fläche	m^2
a	Verbrauch an Lauge bei der Titration der Probe	mL
b	Verbrauch an Lauge bei der Titration der Blindprobe	mL
C	Kapazität	Ah
c	Konzentration	mol L^{-1}
C_{entladen}	Entnommene Kapazität	Ah
C_{laden}	Zugeführte Kapazität	Ah
C_N	Nennkapazität	Ah
D	Diffusionskonstante	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Potential	V
E^0	Standardpotential	
E_p	Redoxpotential	V
$E_{p,\text{Ox}}$	Oxidationspotential	V
$E_{p,\text{Red}}$	Reduktionspotential	V
ΔE_p	Potentialdifferenz	V
F	Faraday-Konstante	As mol^{-1}
F_a	Umrechnungsfaktor von mL (KOH) Lauge zu mg KOH/g	mL^{-1}

f	Frequenz	Hz
i	Stromstärke	A
j	Imaginäre Einheit	-
$i(t)$	Wechselstrom	A
$\hat{i}(t)$	Komplexer Wechselstrom	A
i_0	Amplitude des Wechselstroms	A
Im	Imaginärteil	-
i_p	Spitzenstrom	mA
$i_{p,Ox}$	Oxidationsspitzenstrom	mA
$i_{p,Red}$	Reduktionsspitzenstrom	mA
k	Geschwindigkeitskonstante	verschieden
m	Einwaage der Probe	g
n	Stöchiometrischer Faktor	-
P	Formfaktor im CPE	-
R	Widerstand	Ω
Re	Realteil	-
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
T_c	Kapazität im CPE	Ah
U	Spannung	V
$U(t)$	Wechselspannung	V
$\hat{U}(t)$	Komplexe Wechselspannung	V
U_0	Amplitude der Wechselspannung	V
V	Volumen	L
v	Vorschubgeschwindigkeit	$V s^{-1}$
\hat{Z}	Komplexe Impedanz	Ω
Z	Impedanz	Ω
Z'	Realteil der Impedanz	Ω
Z''	Imaginärteil der Impedanz	Ω

Griechische Zeichen

α	Symmetriefaktor	-
η	Potentialdifferenz	V
η_{Ah}	Coulomb'sche Effizienz	-
τ	Zeitkonstante	s
ϕ	Phasenverschiebung	°
ω	Winkelfrequenz	Hz
Ω	Massenanteil	%

1 Einleitung

Im Zuge der Energiewende in Deutschland sind neben den erneuerbaren nicht-fossilen primären Energieträgern die Lithium-Ionen-Akkumulatoren zur Kurzzeitspeicherung von elektrischer Energie in den Fokus der Forschung gerückt. Mit ihren hohen Energiedichten und Speicherkapazitäten bilden diese, neben den klassischen und kostengünstigen Blei-Säure-Batterien, einen Schwerpunkt in der Speicherung der elektrischen Energie in Form von chemischer Energie.

Derzeit werden vor allem drei Arten von Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt, wobei mehrheitlich kobalthaltige Lithiummetalloxide (LiMO_2) verwendet werden. Hierzu gehören z.B. Lithium-Kobalt-Oxide (LiCoO_2 oder LCO) oder Lithium-Nickel-Mangan-Oxide (NMC). Diese dominieren auf Grund ihres geringen Gewichtes, ihrer hohen Robustheit gegen Beschädigungen sowie ihrer hohen Energiedichte und Kapazität in der tragbaren Elektronik und der Elektromobilität. Andere kobaltfreie Elektrodenmaterialien z.B. Lithium-Eisen-Phosphor-Oxid (LiFePO_4 oder LFP) oder Lithium-Mangan-Oxid (LiMn_2O_4 oder LMO) wurden auf Grund der niedrigeren Energiedichte und geringeren mechanischen Robustheit zum großen Teil in ihren Anwendungen ersetzt^[1].

Auch wenn Lithium-Ionen-Akkumulatoren in manchen Anwendungsgebieten als umweltschonend gelten, ist der Grundgedanke einer umweltfreundlichen Applikation nur sehr bedingt mit dem Einsatz von schwermetallhaltigen Elektroden vereinbar. Aufgrund der steigenden Nachfrage kann es gerade bei Kobalt und Lithium durch die endlichen Lagerstätten zu Engpässen kommen. Lithium wird derzeit vor allem in Australien, Argentinien und Chile gefördert^[2]. Trotz der Suche nach neuen Lagerstätten ist fraglich, ob der Bedarf in der Zukunft überhaupt gedeckt werden kann. Kobalt wird ausschließlich als Nebenprodukt in der Nickel- und Kupferförderung gewonnen^[3]. Die Produktionsmenge ist damit abhängig vom Bedarf des Kupfers und des Nickels^[4]. Problematisch ist auch, dass die Hälfte des weltweit geförderten Kobalts aus der Republik Kongo kommt. Diese Republik wird immer wieder von Unruhen heimgesucht, was zu instabilen Kobalt-Preisen führen kann. Unproblematischer sind hier Nickel und Mangan, denn beide sind in ausreichenden Mengen vorhanden. Dennoch ist zu beachten, dass es beim Abbau jeglicher Metalle zu gravierenden Umweltschäden und sozialen Verwerfungen kommen kann, was sich durch gezielten Einsatz alternativer Rohstoffe zum Teil vermeiden lässt^[5].

Eine dieser Alternativen ist die Verwendung von organischen Kathodenmaterialien. Organische Materialien werden seit 1969 als Elektroden in Energiespeichern untersucht^[6]. Im ersten Bericht wurde Dichlorisocyansäure als Kathodenmaterial beschrieben^[7]. Es folgten weitere Veröffentlichungen über Untersuchungen an kleinen organischen Molekülen wie Chinone^[8], Dianhydride^[9], Phthalocyanide und Polyacetylen^[10], aber auch an größeren Molekülen wie konjugierten Polymeren z.B. Polypyrrol und Polyanilin sowie deren Derivaten^[11]. Durch die Verwendung anorganischer Übergangsmetalloxide mit

hohen Potentialen, hohen Kapazitäten und einem hohen Maß an Reversibilität ließ die Forschung an organischen Materialien nach. Erst in den letzten elf Jahren nahm die Zahl der Veröffentlichungen mit Untersuchungen an organischen Elektrodenmaterialien wieder zu, da die Nachfrage an günstigen und leistungsstarken Energiespeichern stieg^[6].

1.1 Organische Elektrodenmaterialien

Organische Elektrodenmaterialien bieten hervorragende Möglichkeiten, vorhandene Energiespeicher weiter zu verbessern und liefern eine vielseitige Plattform zur Entwicklung neuartiger Energiespeicher. Sie sind in großen Mengen preiswert erhältlich und können gezielt synthetisiert werden. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass dies mit geringem Energieaufwand und minimaler Abfallerzeugung geschieht. Organische Verbindungen weisen vielfältige Strukturen auf und können relativ einfach durch Synthesen funktionalisiert werden. Dies erlaubt es Oxidations- und Reduktionspotentiale anzupassen, um die Betriebsspannung von Energiespeichern zu optimieren. Zudem ist die Modifikation der Struktur ein idealer Weg, die Anforderungen, wie z.B. Kapazität, Löslichkeit, Elektronentransfer, Ionenleitfähigkeit und mechanische Eigenschaften für bestimmte Anwendungen anzupassen. Des Weiteren sind organische Elektrodenmaterialien nicht auf ein Gegenion begrenzt, und können deshalb in gewissem Ausmaß in einer Vielfalt von Energiespeichern wie Lithiumionen-, Natriumionen-, Multivalent-Ionen- und Doppelionen-Batterien eingesetzt werden^[6,12].

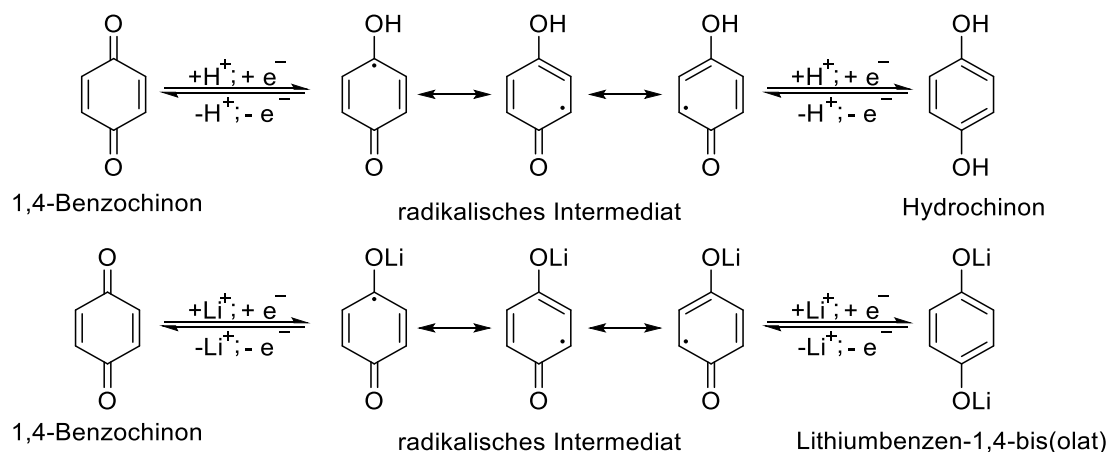
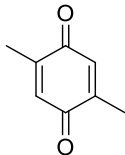
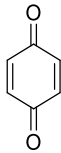
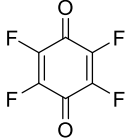
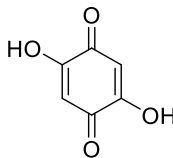


Abbildung 1-1: Zwei-Elektronen-Reduktion am Beispiel des Hydrochinons: Oben: Allgemeine Zwei-Elektroden-Reaktion mit Wasserstoff. Unten: Zwei-Elektroden-Reaktionen mit Lithium^[13].

In Metallionenbatterien können diese organischen Materialien als Anode und / oder als Kathode eingesetzt werden. Typischerweise werden sie in neutralem Zustand synthetisiert, ohne dass in ihrer Struktur ladungsausgleichende Ionen eingebaut werden. Damit diese Elektroden in einer Zelle funktionieren, muss die Gegenelektrode ladungsausgleichende Ionen enthalten, d.h. wenn die Anode keine Metallionen enthält, muss die Kathode diese enthalten oder umgekehrt. Um dies zu ermöglichen, werden als Gegenelektrode üblicherweise Metalle wie z.B. Lithium, Magnesium oder Natrium verwendet^[6].

Tabelle 1-1: Beispiele von Chinonen mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten.^[6,12,13]

Struktur	Name	Theoretische Kapazität	Potential: Oxidation/Reduktion
	2,5-Dimethylbenzochinon	394 mAh/g	2,5 V Li/Li ⁺
	1,4-Benzochinon	496 mAh/g	2,93 V Li/Li ⁺
	Tetrachlor-p-benzochinon	409 mAh/g	3,6 V Li/Li ⁺
	Dihydrobenzochinon	382 mAh/g	3,2 V Li/Li ⁺

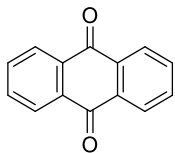
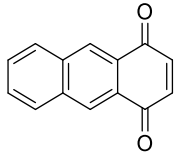
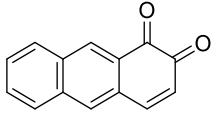
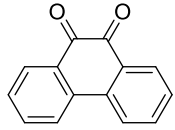
Die Forschungsarbeiten an den organischen Elektrodenmaterialien konzentrierten sich hauptsächlich auf chinoide Moleküle. Diese haben durch ihre geringe Masse, im Gegensatz zu herkömmlichen Lithiummetalloxiden, eine hohe massenspezifische theoretische Kapazität (z.B. Hydrochinon mit 496 mAh/g im Vergleich zu NMC mit 160 mAh/g) und weisen durch die Zwei-Elektronen-Reduktion ein hohes Maß an chemischer Reversibilität auf (siehe Abbildung 1-1). Jedoch begrenzen ihre hohe Löslichkeit im Batterieelektrolyten, ihre geringe Leitfähigkeit, die Instabilität der radikalischen Intermediate und die niedrigen Potentialfenster eine Anwendung in kommerziellen Zellen. Dementsprechend konzentrierten sich die Forschungsarbeiten darauf, die Löslichkeit zu verringern, die Leitfähigkeit zu steigern, die theoretische Kapazität zu erhöhen und die Redoxpotentiale zu verbessern^[12,13,6].

Um diese Ziele zu erreichen, wurden verschiedene Vorgehensweisen untersucht, die folgend kurz erläutert werden¹.

Die einfachste Methode die Löslichkeit von Chinonen in Elektrolyten zu senken, ist die Vergrößerung des Ausgangsmoleküls. Als Beispiel kann hier 2,3,5,6-Tetrahydrobenzochinon genannt werden. Die große aromatische Struktur zusammen mit einem Mangel an stabilisierenden Alkylgruppen macht es weniger löslich im Elektrolyten, als es sein Ausgangschinon das Benzochinon ist.

Das Funktionalisieren chinoider Moleküle bietet weitere Vorteile. So führt das Hinzufügen von elektronenziehenden Gruppen (EZG) (z.B. Halogenatome, Hydroxygruppen oder Carboxygruppen) oder elektronenschiebenden Gruppen (ESG) (z.B. Alkylreste) zu einer Erhöhung des Potentialfensters. Die EZG bewirken auf der Kathodenseite eine Erhöhung des Potentials bei dem die Elektronen aufgenommen werden. Auf der Anodenseite verringern die ESG das Redoxpotential und erhöhen dadurch ebenfalls das Betriebspotential der Zelle. Beide Gruppen erhöhen somit das Potentialfenster der Zelle, verringern aber auch die theoretische Kapazität durch die Erhöhung der Masse des Chinons^[6] (s. Tab. 1-1). Weitere Möglichkeiten das Potentialfenster zu vergrößern ohne EZG oder ESG zu verwenden, ist zum einen eine Veränderung der Position der Carbonylgruppen zu einander und zum anderen die Verwendung von größeren chinoiden Molekülen wie z.B. Naphthochinon oder Anthrachinon.

Tabelle 1-2: Beispiele von Anthrachinonen bei unterschiedlichen Positionen der Ketogruppen^[12,6].

Struktur	Name	Theoretische Kapazität	Potential: Oxidation/Reduktion
	9,10-Anthrachinon	252 mAh/g	2,15 V Li/Li ⁺
	Anthracen-1,4-dion	252 mAh/g	2,34 V Li/Li ⁺
	1,2-Anthrachinon	252 mAh/g	2,61 V Li/Li ⁺
	9,10-Phenanthren- chinon	225 mAh/g	2,52 Li/Li ⁺

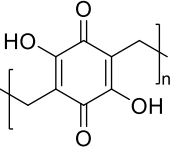
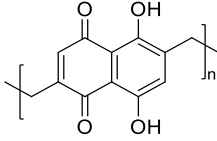
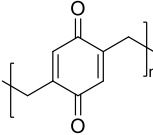
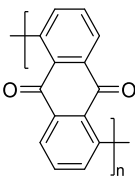
¹ Die Fülle an derartigen Verbindungen macht es unerlässlich, die Auswahl der vorgestellten Moleküle auf einige wenige zu beschränken. In den folgenden Abschnitten wird deshalb nur auf solche Verbindungen eingegangen, die für diese Arbeit von Bedeutung sind.

Chinone, deren Carbonylgruppen in ortho-Stellung zu einander stehen, weisen gegenüber der para-Stellung ein erhöhtes Potential auf. Der Grund dafür ist, dass durch die benachbarten Sauerstoffgruppen die Lithiumionen stärker gebunden werden, was die Vergrößerung des Potentialfensters zur Folge hat. Durch die Substitution von Aromaten steigt die Aromatizität der Chinone.

Dies vergrößert nicht nur das Potential, sondern es werden auch die radikalischen Intermediate besser stabilisiert, was zu einer Steigerung der chemischen Reversibilität führt (s. Tab. 1-2)^[6].

Der Einbau von Chinonen in Polymere ist eine attraktive Strategie die Löslichkeit im Elektrolyten zu senken und dabei die günstigen Eigenschaften der Chinone zu behalten (s. Tab. 1-3). Diese Polymere können so designt werden, dass sie im Elektrolyten unlöslich sind, während sie ihre hohe Kapazität beibehalten. Zu diesem Zweck können die Chinone an eine vorhandene Polymerkette gebunden werden, oder es werden Polymerketten rein aus Chinonen gebildet. Diese Systeme wurden aufgrund ihrer inhärenten Leitfähigkeit und ihrer Redoxaktivität für Metallionenbatterien untersucht, da ihre Eigenschaften es erlauben, sie in Elektroden mit hoher Leistung und geringen Mengen an inaktiven Füllstoffen, wie Ruß und Bindemittel, einzusetzen. Die massenspezifischen Kapazitäten sind jedoch gewöhnlich aufgrund der Ladungsabstoßung von delokalisierten Polaronen und Bipolaronen auf der Polymerkette niedrig. Je nach Art der verwendeten Polymerketten sind nur 5–20 % der Monomere redoxaktiv, wodurch diese Materialien eine niedrige reale Kapazität besitzen^[6].

Tabelle 1-3: Beispiele von polymerisierten Chinonen.^[12,13,6]

Struktur	Name	Theoretische Kapazität	Potential
	Polydihydrobenzochinon	705 mAh/g	-
	Polynaphthazarin	491 mAh/g	3,5 V Li/Li ⁺
	Polychinon	418 mAh/g	2.9 V Li/Li ⁺
	Polyanthrachinon	204 mAh/g	2,0 V Li/Li ⁺

Die Anbindung an Oberflächen und die Adsorption in mesoporösen Kohlenstoffen sind ebenfalls Strategien zur Leistungssteigerung von Chinonen. Das Imprägnieren von porösen Kohlenstoffen führt zu einer wesentlichen Steigerung der Kapazitäten, behebt aber nicht das Löslichkeitsproblem. Durch die Kopplung von Chinonen an Oberflächen ist ein Unterbinden der Löslichkeit und eine Verbesserung der Zyklenstabilität, abhängig von den Eigenschaften der Oberfläche, möglich^[6,14].

1.2 Organische Elektrodenmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen

Ein besonders nachhaltiger Ansatz ist die Verwendung von Biopolymeren aus nachwachsenden Rohstoffen. In der Literatur wurde schon aufgezeigt, dass diese als mögliche Binder, als Zusätze in Elektrolyten oder als Grundlage zur Herstellung von Anoden genutzt werden können. So wurde z.B. angeführt, dass Alginat, Chitosan und Lignin als Binder und Elektrolytzusätze verwendbar sind^{[15],[16],[17]}. Die Verwendung als Kathodenmaterialien fand dagegen bisher kaum Erwähnung.

Eine dieser wenigen veröffentlichten Untersuchungen stammt von der Arbeitsgruppe um Sergey V. Gedenkov^[18,19]. In ihrem Artikel untersuchten sie Lignin als günstige Alternative für organische Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Zellen. Durch seine Struktur und den damit verbundenen funktionellen Gruppen übertrifft es, je nach Holzart, mit einer theoretischen massenspezifischen Kapazität von 450 mAh/g die herkömmlich verwendeten Lithiummetalloxide. Die Arbeitsgruppe entwickelte aus dem Lignin eine Elektrode, in dem sie den Naturstoff mit Ruß als Leitadditiv mischten und auf ein Geflecht aus Draht pressten. Mit diesen Elektroden wurden Halbzellen montiert und mit einem geringen Strom von 40 bzw. 80 $\mu\text{A/h}$ einmal entladen. Dabei erzielten die Halbzellen je nach verwendetem Lignin eine massenspezifische Kapazität zwischen 50 und 350 mAh/g.

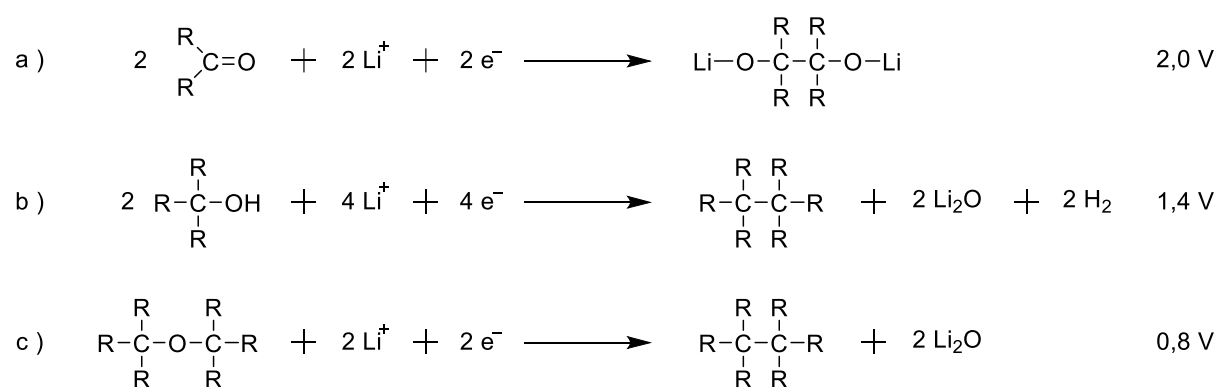


Abbildung 1-2: Reaktionsgleichungen des Lignins mit Lithium bei bestimmten Potentialen.: Reaktionen der Lithium-Ionen mit a) Keto-Gruppen bei 2,0 V, b) Hydroxy-Gruppen bei 1,4 V, c) Ether-Gruppen bei 0,8 V.^[18]

Während der Entladungsprozesse sind keine typischen Entladungskurven zu beobachten, sondern es bilden sich bei bestimmten Potentialen Plateaus. Durch das Entladen werden Elektronen an die Kathode abgegeben, was zur irreversiblen Reaktion des Lithium-Ions mit den Sauerstoffgruppen des Lignins zu Lithiumoxid führt. Dabei verläuft die Umsetzung des Lithiumoxides potentialabhängig. Diese Abhängigkeit ist durch die unterschiedliche Reaktivität der Sauerstoffgruppen gegeben. Die Reaktionen sind mit den Sauerstoffgruppen und den Potentialen in der Abbildung 1-2 dargestellt.

Leider erwähnen diese Artikel keine Untersuchungen, in denen das Material hinsichtlich seiner elektrochemischen Reversibilität überprüft wird. Durch seine Struktur und den darin enthaltenen funktionellen Gruppen besitzt Lignin Eigenschaften, die es vielversprechend erscheinen lassen, dieses Material im Hinblick darauf zu untersuchen, ob es sich als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Akkumulatoren eignet. Zum einen sind aromatische Systeme im Lignin enthalten, die als chinoide Substrukturen betrachtet werden können, mit denen eine gewisse Kapazität einhergeht. Zum anderen sind im Lignin funktionelle Gruppen enthalten, die durch chinoide Moleküle substituiert werden können, was eine Erhöhung der Kapazität zur Folge haben sollte.

1.3 Aufgabenstellung

Aus der Diskussion des vorher gehenden Abschnitts ergibt sich als Ziel dieser Arbeit, Lignin an sich und als modifizierbaren Grundstoff hinsichtlich seiner Eigenschaften als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Zellen zu untersuchen. Grundlage dieser Untersuchungen ist die Modifikation der Ligninstruktur, die zum einen durch eine Spaltung der Ethergruppen im Lignin mittels Aluminiumchlorid und zum anderen über eine Etherkopplung des Chinons am Lignin erfolgt. Die Spaltung der Ethergruppen erhöht die Anzahl der Hydroxy-Gruppen in der Ligninstruktur, was wiederum zur Vermehrung der Abgangsgruppen für die Substitution führt. Weiterhin ist zu untersuchen, ob die Kopplung der Chinone am Lignin, wie schon oben beschrieben, eine Kapazitätserhöhung bewirkt und ob eine Korrelation zwischen OH-Zahl und Speicherkapazität besteht.

Strukturelle Änderungen sollen durch Infrarot- und ^1H -NMR- Spektroskopie, Elementaranalyse und OH-Zahl-Bestimmung charakterisiert werden. Die Messung der elektrochemischen Eigenschaften mit Cyclovoltammetrie, Langzeitzyklisierung und elektrochemischer Impedanzspektroskopie erfolgt an Halbzellen.

1.4 Anmerkungen zur Durchführung der Arbeit

Im Laufe der Arbeit zeigte sich bald, dass nicht alle nach der Aufgabenstellung möglichen Kombinationen von Lignin mit Chinonen untersucht werden konnten und es aus Zeitgründen unumgänglich war, Einschränkungen zu machen. In Abbildung 1-3 ist dargestellt, welche Modifikationen untersucht wurden. Da die Zellen mit dem Elektrodenmaterial T-A-BQ eine höhere Kapazität aufwiesen als die aus T-BQ, wurden die Messungen nur mit T-A als Ausgangsmaterial weitergeführt.

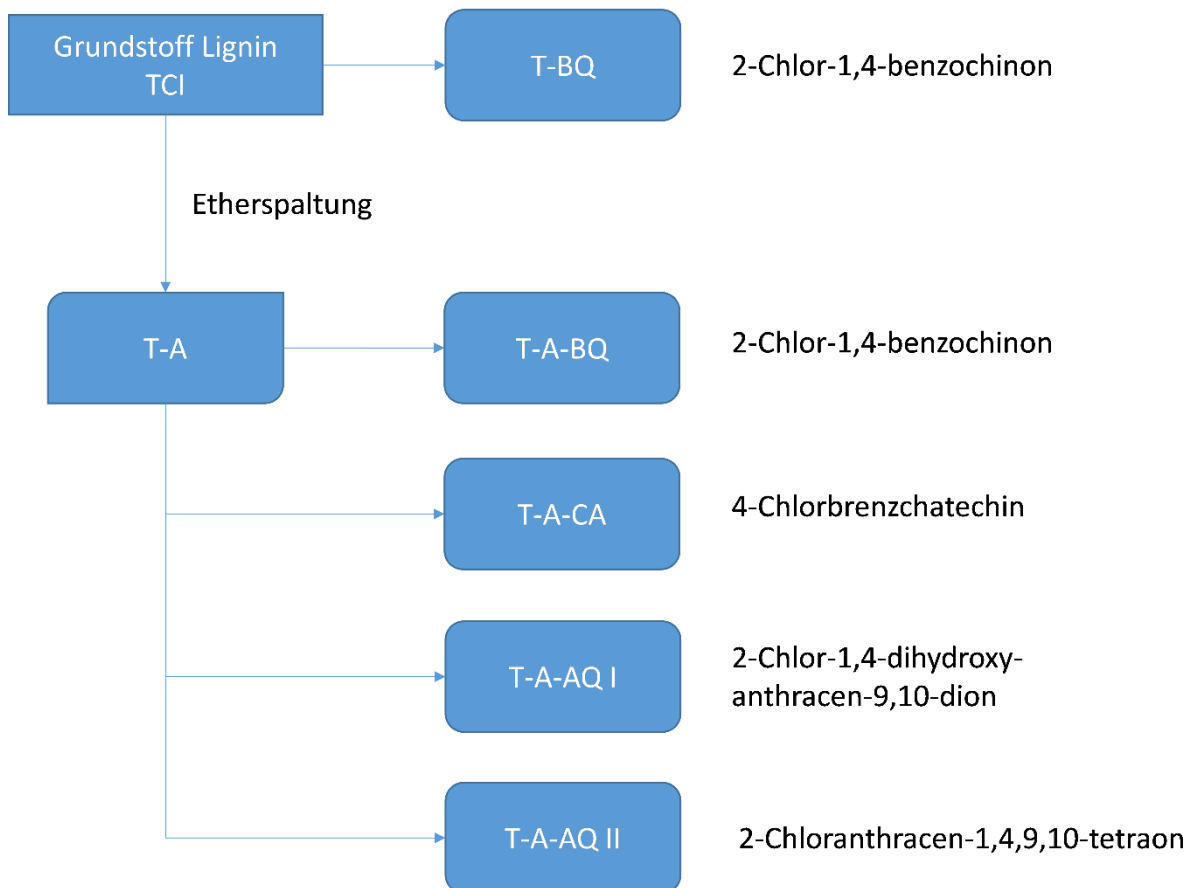


Abbildung 1-3: Probensystematik.

2 Lignin

Lignin ist ein hochmolekularer aromatischer Stoff, der die Räume zwischen den Zellmembranen in verholzten Pflanzen ausfüllt und sie so zu Holz werden lässt. Lignin stammt vom lateinischen Wort Lignum ab und bedeutet Holz. Neben Cellulose ist Lignin der mengenmäßig häufigste polymere Naturstoff^[20]. Da es ein Hauptbestandteil von Holz ist, fällt es in großen Mengen bei der Zellstoffproduktion an. Die Zellstoffproduktion von 2016 betrug in Europa 37,2 Millionen Tonnen und entsprach etwa der Hälfte der Produktion von Kunststoffen. Daraus ergibt sich, dass 2016 allein in Europa 12 Millionen Tonnen Lignin produziert wurden^{[21],[22]}.

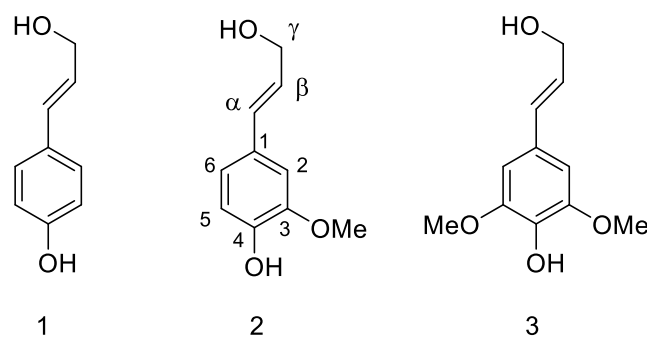


Abbildung 2-1: Grundbausteine des Lignins^[23]: 1 p-Coumarylalkohol, 2 Coniferylalkohol, 3 Sinapylalkohol (Die Zahlen und die griechischen Buchstaben geben die Position der jeweiligen Kohlenstoffe an.)

Im Grunde genommen ist Lignin ein Heteropolymer, das durch drei Grundbausteine oder Monolignole p-Cumaryl, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol beschrieben werden kann (siehe Abb. 2.1). Diese können als höhermolekulare Abkömmlinge des Phenylpropan angesehen werden. Je nach Holzart ist der Phenylring mit ein bis zwei Methoxygruppen und die Propanseitenkette mit Hydroxygruppe substituiert. Bei dem Heteropolymer Lignin handelt es sich um ein dreidimensionales Netzwerk von Monolignolen. Neben einer Vielzahl an möglichen Bindungen zwischen den Monolignolen ist die Etherbildung zwischen einem β -Kohlenstoff und dem Kohlenstoffatom-4 eines anderen Benzolrings dominierend. Diese Art der Bindung wird in der Literatur allgemein als β -O-4-Bindung bezeichnet. Weitere Bindungen sind z.B. β - β -Bindung, β -5-Bindung, β -1-Bindung und furanähnliche Substrukturen (s. Abb. 2-2)^[23].

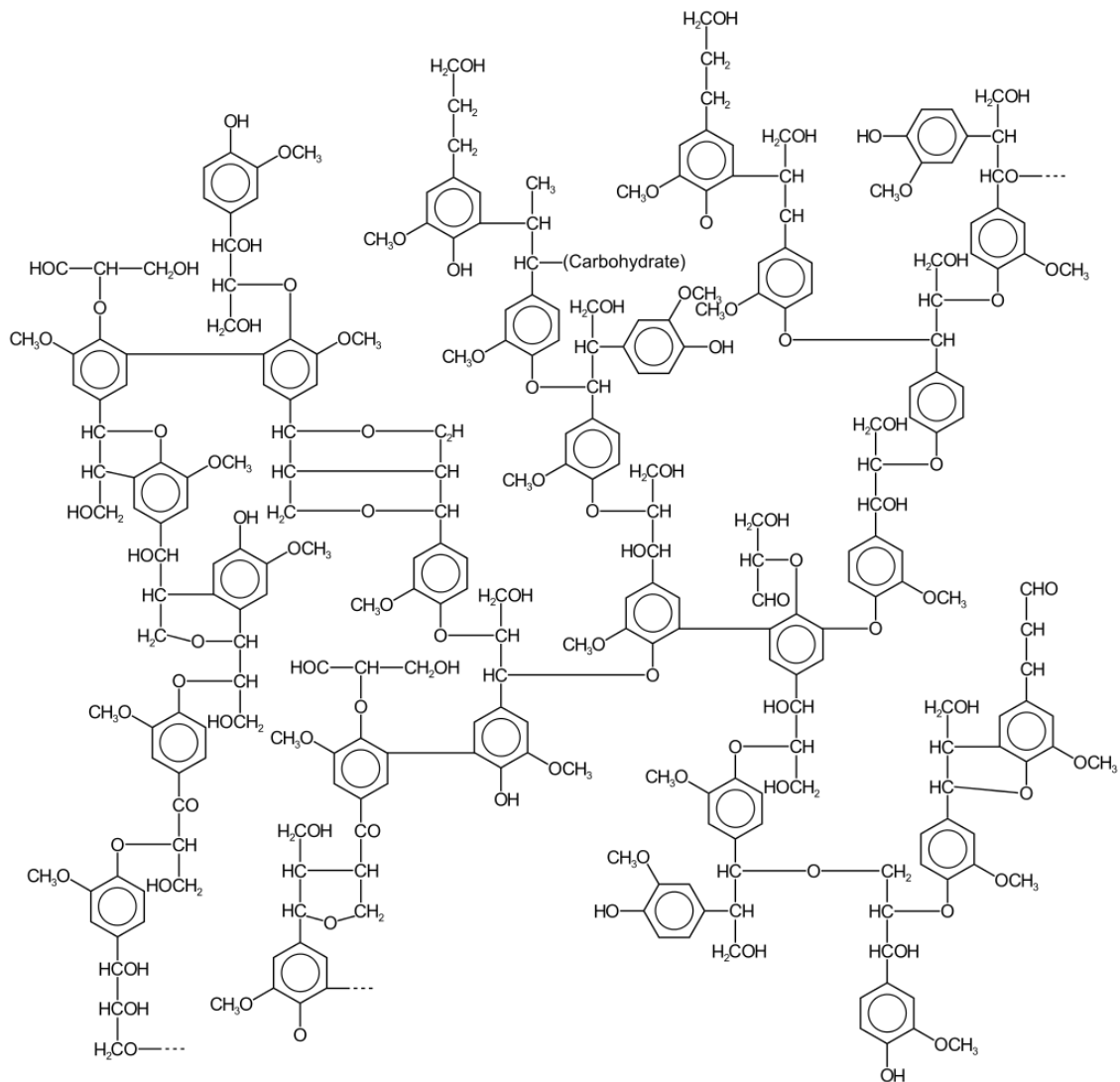


Abbildung 2-2: Beispiel einer Ligninstruktur. ^[24]

Die Massenverhältnisse der Monolignole untereinander unterscheiden sich je nach Pflanzenart. In Nadelhölzern tritt hauptsächlich das Monolignol Coniferylalkohol auf, während in Laubhölzern immer eine Mischung aus Coniferylalkohol und Sinapylalkohol zu finden ist. Der p-Cumarylalkohol ist verstärkt in Gräsern vertreten. Die genauen Verhältnisse der Monolignolzusammensetzung können nicht angegeben werden, da diese sich von Pflanze zu Pflanze und mit dem Grad der Verholzung der Pflanze unterscheiden. Der Aufbau des Lignins erfolgt in der Natur enzymatisch und der Coniferylalkohol wird aus Glucose synthetisiert. Anschließend wird der Alkohol unter dem Einfluss des Enzyms Laccase zum Dehydroconiferylradikal dehydriert. Dieses Radikal kann über mesomorphe Strukturen weiterreagieren, wobei sich vernetzte und verzweigte Strukturen bilden. Durch wiederholte Dehydrierung und Anlagerung der Radikale entstehen durch die Polymerisation sehr komplexe Ligninstrukturen (siehe Abbildung 2-3)^[24,25].

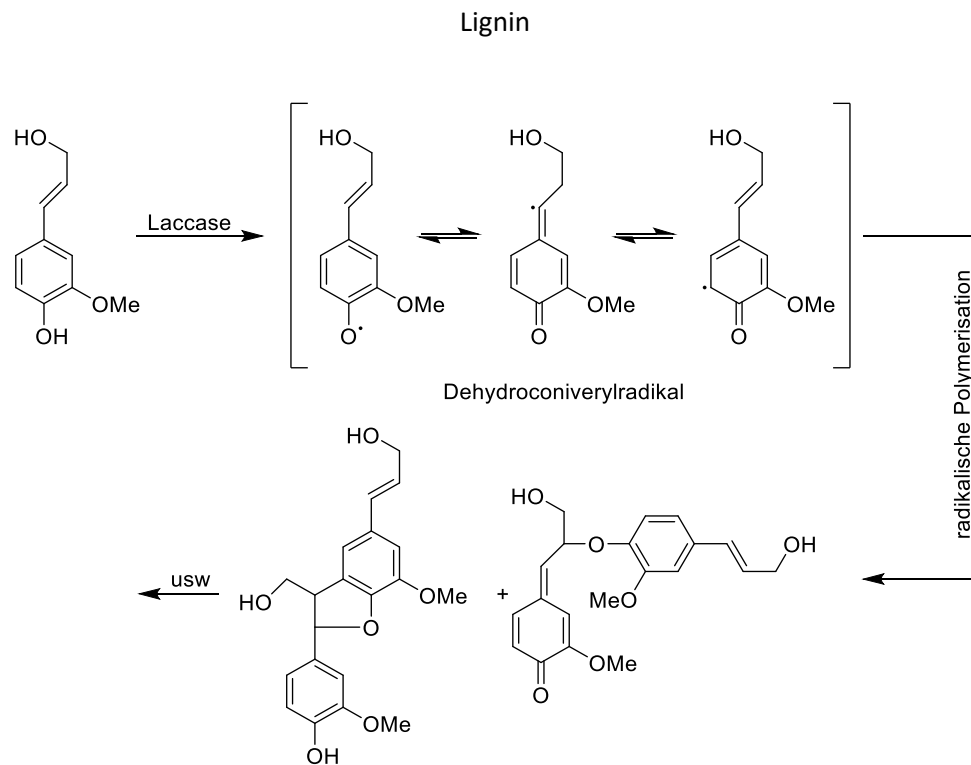


Abbildung 2-3: Polymerisation des Coniferylalkohols zu Lignin.^[26]

Die Strukturaufklärung des Lignins wird durch seine kovalenten Bindungen mit Zellulose und der Hemizellulose erschwert. Aus diesem Grund muss das Lignin durch chemische Aufschlüsse oder Extraktion gewonnen werden. Es gibt fünf historische Laboraufschlussverfahren, nach denen die verschiedenen Lignintypen benannt werden. Man unterscheidet zwischen Acetonextraktion von nativem Holz (braunes Lignin)^[27] (dabei gehen 0,6% an ligninartigen Substanzen in Lösung), Aceton- und Dioxymextraktion von gemahlenem Holz (milled-Wood oder Björkmann-Lignin)^[28], Dioxanextraktion von Holzmehl nach Freudenberg (Dioxan-Lignin)^[29], säurelöslichem Anteil des Lignins (Klason-Lignin)^[30] und enzymatischem Abbau von Zellulose. Diese Verfahren dienen in erster Linie dazu, die Struktur des Lignins so wenig wie möglich zu verändern, um die natürliche Struktur weitestgehend zu erhalten. Eine Ausnahme ist das Klason-Lignin, mit dem hauptsächlich der Ligninanteil von Pflanzen bestimmt wird. Diese Aufschlüsse werden insbesondere für analytische Untersuchungen und Strukturaufklärungen genutzt. Die Strukturaufklärung wurde in der Vergangenheit von Freudenberg^[24] und Nimz^[23] vorangetrieben. Ihre Forschungsarbeiten lassen auf bis zu 25 verschiedenen Bindungsarten im Lignin schließen. Einige Beispiele sind in der Abbildung 2-4 dargestellt. Bis heute werden immer noch analytische und strukturelle Untersuchungen am Lignin betrieben, wobei insbesondere die Molekulargewichtsbestimmung eine Rolle spielt. Allerdings besitzen die klassischen Laboraufschlüsse gewisse Nachteile: Durch die Gewinnung kann nur ein Teil des Lignins einer Pflanze untersucht werden und nicht das gesamte Molekül. Bei der enzymatischen Extraktion bilden sich immer wieder Anteile, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich damit der Analytik entziehen. Die Untersuchungsergebnisse bilden nur Teilausschnitte des gesamten Moleküls ab und erschweren eine allgemeine Betrachtung der Substanz Lignin.

Ungeachtet dessen ist allen Lignintypen gleich, dass sie sich in alkalischen und wässrigen Lösungen mit einer braunen bis schwarzen Farbe lösen. Lignine, die in der industriellen Zellstoffgewinnung anfallen, sind nur noch monomere oder oligomere Fragmente des Makromoleküls. Hinzu kommt, dass ihre wahren Bindungs- und Strukturverhältnisse durch die chemischen Aufschlüsse nicht mehr denen des natürlichen Lignins entsprechen.

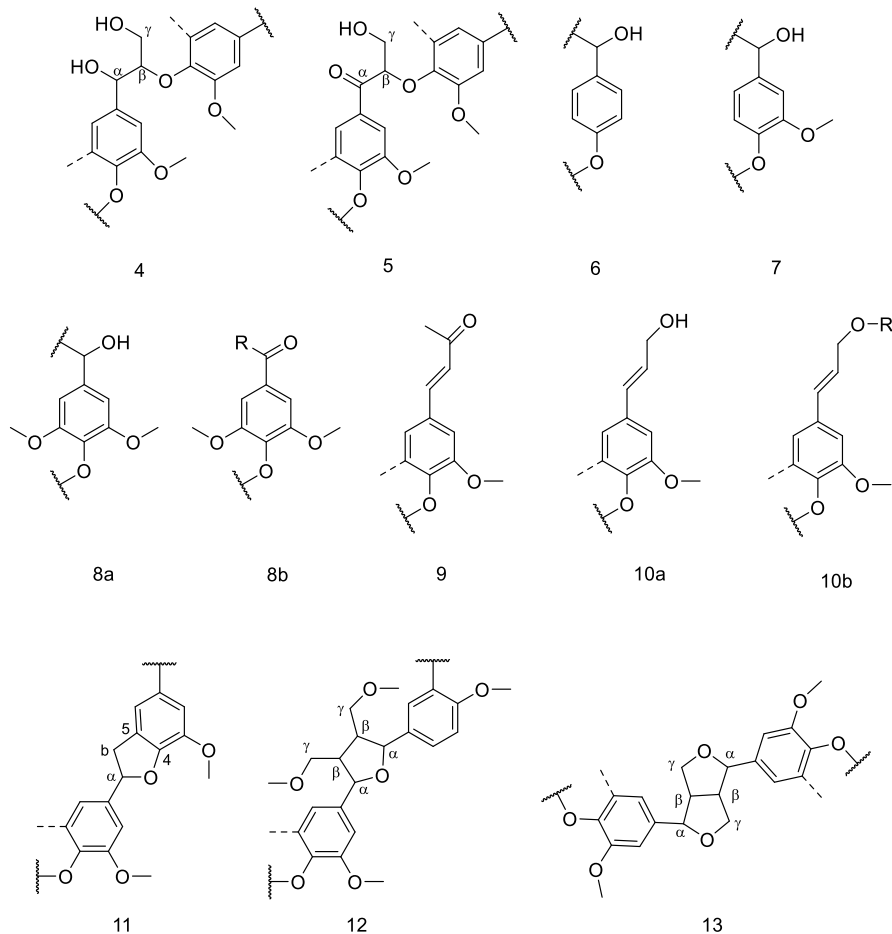


Abbildung 2-4: Beispiele möglicher Bindungen im Makromolekül Lignin.: 4 β-O-4 Alkyl-Arylether; 5 α-Oxidierter β-O-4 Struktur; 6 p-Hydroxyphenylgruppen; 7 Guaicylgruppen; 8a Syringylgruppen; 8b oxidierte Syringylgruppen; 9 Cinnamylaldehyd-Endgruppen; 10a p-Hydroxycinnamyl alkoholische Endgruppe; 10b p-Hydroxycinnamyl Etherendgruppe; 11 Phenylcoumaran; 12 & 13 Tetrahydrofuran ^[31].

2.1 Industrielle Gewinnung von Lignin

Die beiden bedeutendsten Prozesse sind der Kraft-Prozess (Sulfat-Verfahren), gefolgt vom Sulfit-Verfahren. Andere Spezialverfahren finden eher Anwendung in der Herstellung von hochwertigeren technischen Zellstoffen und Papieren. Die wichtigsten Verfahren sind im Folgenden kurz beschrieben.

Soda-Anthrachinon-Verfahren

Der Soda- oder Natronaufschluss war das erste in der Industrie genutzte Verfahren zur Papierherstellung^[30]. Im Laufe der Zeit verlor dieses Verfahren durch das Sulfat- und Sulfit-Verfahren an Bedeutung. Jedoch wird aus Gründen des Umweltschutzes und neuerer Entwicklungen wieder vermehrt auf dieses schwefelfreie Herstellungsverfahren zurückgegriffen. Als nennenswerte Erneuerung des Prozesses wird heutzutage Anthrachinon als Delignifizierungsmittel eingesetzt, um die Kochzeit zu verkürzen und um eine höhere Ausbeute des Zellstoffs zu gewinnen. Durch die Zugabe des Mittels können auch Laub- und Nadelhölzer sowie Gräser verwendet werden. Über den genauen Mechanismen des Soda-Aufschlusses gibt es keine endgültigen Rückschlüsse, aber es wird davon ausgegangen, dass eine Analogie zum Sulfatverfahren gezogen werden kann.

Kraft-Verfahren (Sulfatverfahren)

Das Sulfat-Verfahren^[30] ist eine Weiterentwicklung der Natronzellstoffgewinnung und ist das weltweit häufigste genutzte Verfahren zur Zellstoffherstellung. Durch Umweltbestimmungen wird das Verfahren in Europa wenig praktiziert, da bei dem Kochprozess Thiole und Schwefelwasserstoff freigesetzt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens ist jedoch, dass nahezu alle Hölzer und Gräser eingesetzt werden können.

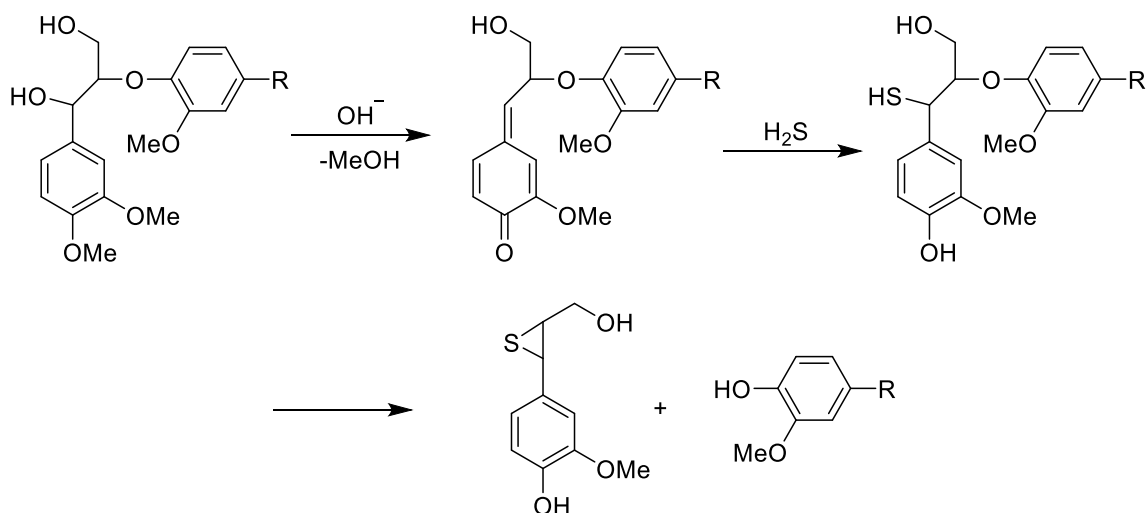


Abbildung 2-5: Reaktion des Sulfat-Verfahrens am Beispiel einer β -O-4-Bindung^[30].

Bei hohen Temperaturen spalten die eingesetzten Alkalisalze die Alkyletherbindungen zwischen den Lignolen, die anschließend in Lösung gehen. Danach binden sich die in der Lösung befindlichen HS⁻-Ionen an die α -C-Atome der Propanseitenkette und aktivieren eine Hydrolyse des Alkylarylethers, die wiederum zur teilweisen Abspaltung der Methoxygruppen als Methanol und Methylthiole führt (siehe Abb. 2-5). Die dabei entstehenden Ablaugen werden verbrannt. Das darin enthaltene Natriumsulfat wird zu Natriumsulfid reduziert und kann dem Kochprozess wieder zugeführt werden. Der Zusatz des Natriumsulfates führte zum Namen des Sulfat-Verfahrens.

Sulfit-Verfahren

Im Sulfit-Verfahren^[30] werden Holzschnitzel in einer Lösung aus Hydrogensulfiten oder Sulfiten gekocht. Je nachdem wie hoch der überschüssige Anteil an Schwefeldioxid in der Hydrogensulfitlösung ist, wird das Verfahren saures Bisulfitverfahren oder nur als Bisulfitverfahren bezeichnet. Nachteil dieses Prozesses ist jedoch, dass nicht alle Hölzer und keine Gräser aufgeschlossen werden können. Während des Prozesses wird das Lignin an den Seitenketten der Phenylpropaneinheiten sulfoniert und es spalten sich Hydroxy- und Alkylethergruppen ab. Greift das HSO₃⁻-Ion an den aliphatischen Etherbrücken zwischen den Lignolen an, werden diese als Ligninsulfonat gelöst. Eine ähnliche Reaktion läuft bei der Reaktion mit Säuren ab. Bei niedrigen pH-Werten kondensieren die Lignole jedoch wieder. Diese Kondensation wird als Ligninstabilisierung bezeichnet. Durch die Unlöslichkeit des Lignins ist diese Kondensation in der Zellstoffgewinnung unerwünscht. Die Hauptreaktion ist in der Abbildung 2-6 dargestellt.

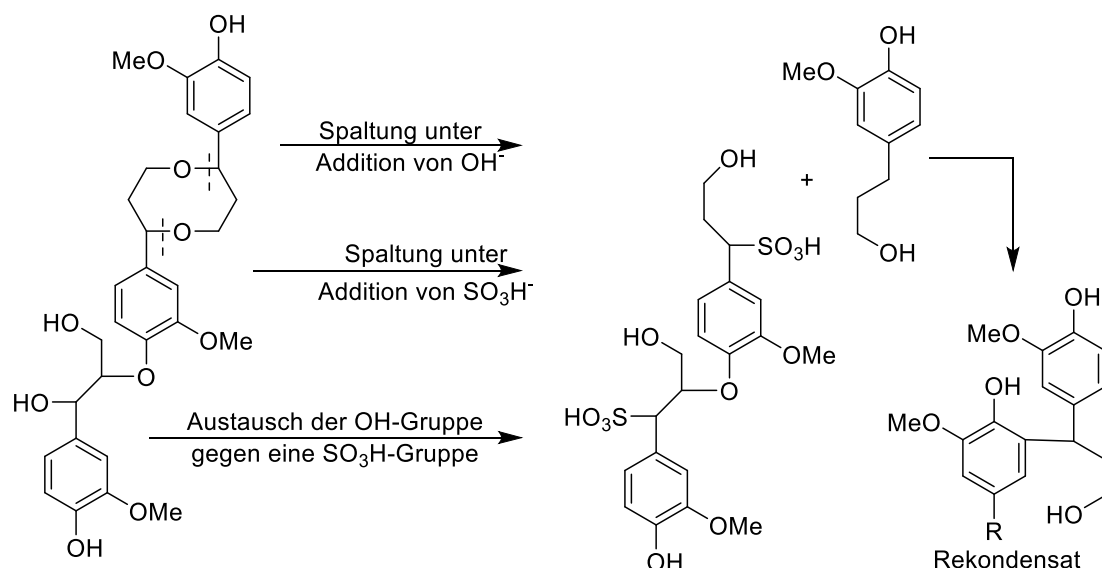


Abbildung 2-6: Hauptreaktion des Lignins beim Sulfitaufschluss^[30].

GRANIT-Verfahren

Das GRANIT-Verfahren ist ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Lignin aus Schwarzlaugen^[32]. Diese fallen hauptsächlich in kleinen Papierfabriken an, die sich auf die Herstellung von Zellstoff aus einjährigen Pflanzen spezialisiert haben. Die Extraktion findet unter dem oben genannten Soda-Aufschluss statt. Beim gezielten Ansäuern der Ligninstabilisierung können einzelne Ligninfraktionen mit speziellen Eigenschaften, wie z.B. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, definierten Carboxylgruppen und Schmelztemperaturen isoliert werden. Auf diese Weise lassen sich direkt Lignine für spezielle Anwendungen in konstanter Qualität produzieren.

3 Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle

Aufgrund ihrer Fähigkeit Energie reversibel speichern zu können, wird die Lithium-Ionen-Zelle (oder Lithium-Ionen-Akkumulator) den sekundären Energiespeichern zugeordnet. Die Speicherung und spätere Abgabe der Energie erfolgen durch elektrochemische Redoxprozesse innerhalb der Zelle. Folglich werden Lithium-Ionen-Akkumulatoren beim Ladeprozess den Elektrolysezellen und beim Entladeprozess den galvanischen Zellen zugeordnet. Die Redoxreaktion erfolgt dabei nicht, wie bei konventionellen Zellen, an der mobilen Spezies sondern an den Elektroden². Beim Laden und Entladen der Zelle werden die Elektroden oxidiert bzw. reduziert. Der Ladungsaustausch zwischen den Aktivmaterialien der Anode und der Kathode erfolgt ausschließlich durch Lithium-Ionen, die in den Elektrodenmaterialien eingelagert werden^[33] (in der Literatur wird dieser Prozess als Interkalation bezeichnet)³.

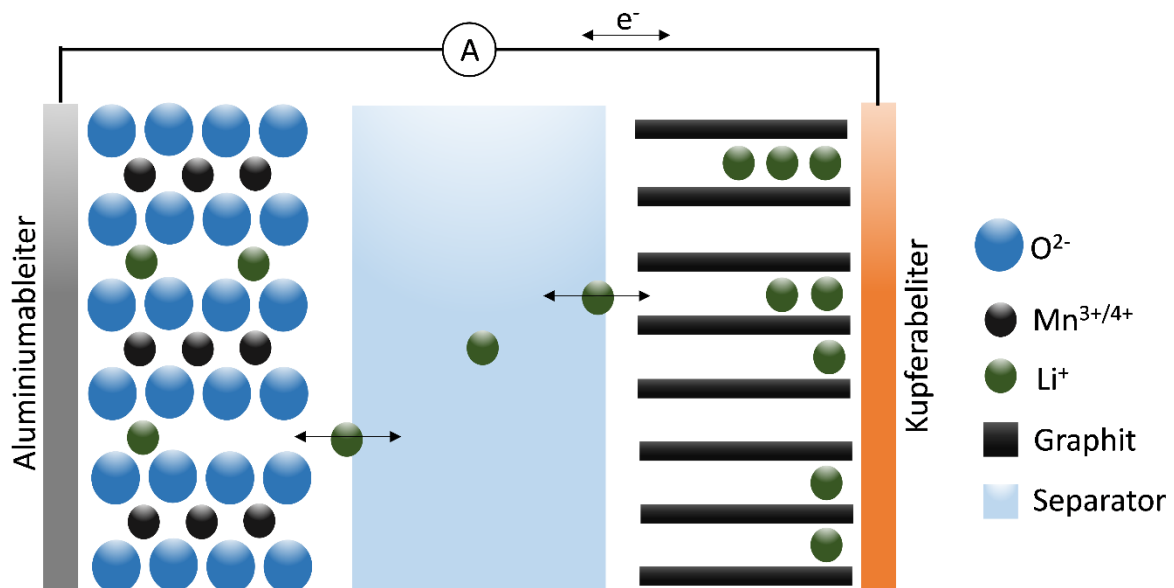


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators^[33].

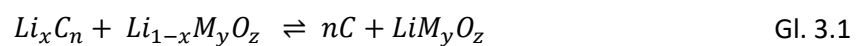
In Abbildung 3-1 wird ein schematischer Aufbau einer solchen Lithium-Ionen-Zelle dargestellt. Im Prinzip setzt sich die Zelle aus den vier Komponenten Kathode, Anode, Separator und Elektrolyt zusammen. Die Elektroden sind durch einen Separator (meist eine poröse Membran) räumlich voneinander getrennt.

² Die Bezeichnungen der Elektroden als Anode und Kathode erfolgen nicht, wie in einer primären Zelle aufgrund der Art der elektrochemischen Reaktion und der damit verbundenen Reaktionsrichtung, sondern richtet sich danach ob die Zelle gerade ge- oder entladen wird. Um die Elektroden in einer sekundären Zelle einheitlich benennen zu können, wird diejenige Elektrode als Kathode bezeichnet, die beim Entladen der Zelle reduziert wird, während die andere Elektrode als Anode bezeichnet wird.

³ Aufgrund der beschriebenen Prozesse werden die Aktivmaterialien in Lithium-Ion-Zellen auch Interkalationsmaterialien genannt.

Dies verhindert zum einen den physikalischen Kontakt der Elektroden und den damit verbundenen Kurzschluss. Zum anderen wird durch die Porosität der Transfer von Lithium-Ionen aufrechterhalten. Dazu sind die Poren des Separators mit Lithium-Ionen-haltiger Elektrolytlösung getränkt. Im Verlauf der Lade- und Entladevorgänge sind zwei Ladungsübergänge zu beobachten. Zum einen wird Ladung über den äußeren Stromkreis übertragen, zum anderen erfolgt ein Ladungsaustausch über die Lithium-Ionen zwischen den Elektroden, wodurch die Ladungsneutralität gewahrt wird^[33].

Während des Entladens der Zelle wird die Anode oxidiert und die Lithium-Ionen werden freigesetzt bzw. deinterkaliert. Sie werden dann durch den Separator zur Kathode transportiert. Dort werden die Ionen im Rahmen der Reduktion der Kathodenmaterialien interkaliert. Beim Laden findet dieser Prozess in umgekehrter Reihenfolge statt. Für eine typische Lithium-Ionenzelle mit einer Übergangsmetallverbindung LiM_yO_z ergibt sich folgende Nettoreaktionsgleichung:



In den folgenden Kapiteln wird auf die relevanten Eigenschaften der einzelnen Komponenten der Lithium-Ionen-Zelle eingegangen. Da die Elektrode einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zelle hat, wird der Aufbau einer solchen erläutert. Weiterhin wird ein kurzer Überblick über den Separator und den Elektrolyten gegeben^[33].

3.1 Elektroden

Die entscheidenden Elemente einer Lithium-Ionen-Zelle bilden die Elektroden, da sie die Aktivmaterialien enthalten, an denen während der Lade- und Entladeschritte die relevanten elektrochemischen Prozesse stattfinden. Wie die Zelle selbst bestehen die Elektroden neben dem Aktivmaterial aus elektrochemisch passiven Komponenten, die für eine hohe Leistungsfähigkeit ausschlaggebend sind und werden daher als Komposit-Elektroden bezeichnet^[33].

Um die elektrische Leitfähigkeit der Komposit-Elektroden zu verbessern, werden häufig Leitadditive eingesetzt. Diese verbessern die elektrische Leitfähigkeit zwischen den meist mäßig bis schlecht leitenden Aktivmaterialien und der Ableiterfolie. Hier kommen häufig Ruße zum Einsatz, aber auch die Verwendung von „carbon nanotubes“ oder Graphen ist denkbar^[33].

Da die bisher genannten Komponenten pulverförmig vorliegen, werden Polymere als Binder eingesetzt. Diese sorgen für die Haftung der einzelnen Partikel untereinander und mit der Ableiterfolie. Eingesetzte Binder sind z.B. Polyvinylidendifluorid (PVdF), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)^[33].

Um den Kontakt zum äußeren Stromkreis zu ermöglichen und die Stabilität der Elektrode zu gewährleisten, wird das Aktivmaterial auf eine Metallfolie, dem sogenannten Ableiter, aufgebracht. Für die Kathodenseite wird Aluminiumfolie als Ableiter verwendet. Es ist leicht, kostengünstig zu erwerben und bildet bei angelegtem Potential der Kathode mit den Leitsalzen eine passivierende Schicht aus. Aluminiumfolie kann für Anoden nicht eingesetzt werden, da es während der Interkalation zur parasitären Bildung von Lithium-Aluminium-Legierungen kommt, die den Ableiter nachhaltig schädigen. Deshalb wird auf der Anodenseite Kupferfolie verwendet, die ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit aufweist, aber mit Lithium auch keine Legierung bildet^[33].

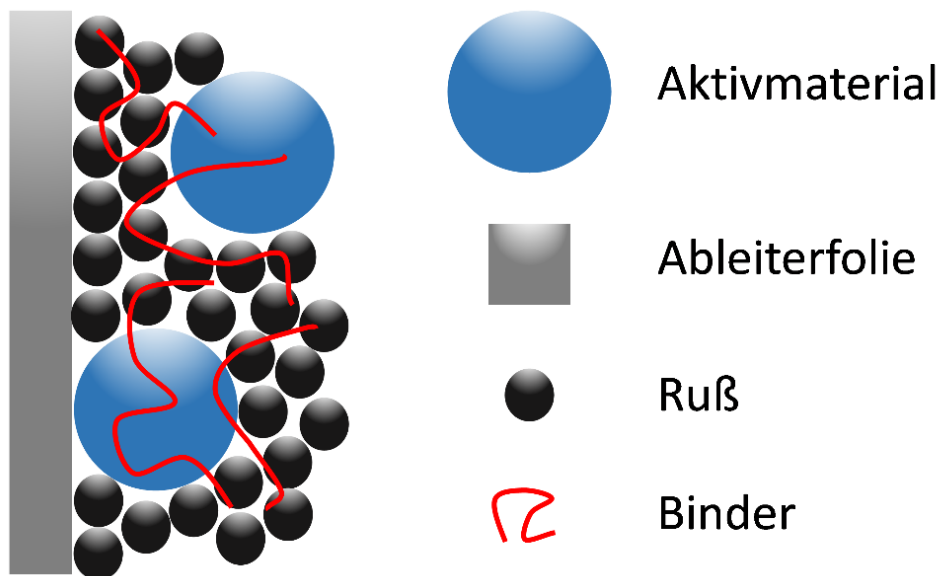


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau einer Komposit-Elektrode^[33].

Neben der elektrischen Leitfähigkeit ist die ionische Leitfähigkeit innerhalb der Komposit-Elektrode für die Funktionsweise entscheidend. Wegen der hohen Porosität kann die Elektrolytlösung die Elektrode durchdringen und die Lithium-Ionen können so an die elektrochemisch aktiven Stellen des Aktivmaterials gelangen und dort interkalieren.

In Abbildung 3-2 ist schematisch eine Komposit-Elektrode dargestellt. Die Elektroden auf anodischer und kathodischer Seite unterscheiden sich hauptsächlich durch die verwendeten Aktivmaterialien. Des Weiteren kann auch die Zusammensetzung der elektrochemisch passiven Komponenten verschieden sein.

3.2 Kathode

Für die Kathode einer Lithium-Ionen-Zelle existiert eine große Auswahl an Aktivmaterialien. Hierbei handelt es sich meistens um Lithiumübergangsmetallverbindungen, deren Kristallstrukturen in drei Klassen unterteilt werden können. Die wichtigsten Vertreter dieser Strukturen sind zum Vergleich in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Besonders verbreitet sind geschichtete Oxide vom Typ LiMO_2 , wobei hauptsächlich als Metall M Kobalt (Co), Mangan (Mn), Nickel (Ni) und auch Mischungen dieser Elemente verwendet werden. Als Beispiele können hier Lithiumkobaltoxid kurz LCO (LiCoO_2) oder das tertiäre System Lithiumnickelmangankobaltoxid kurz NMC ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$) genannt werden^[34].

Weiterhin finden auch Übergangsmetalloxide mit einer Spinellstruktur (LiM_2O_4) Verwendung. Diese lithiierten Spinelle können sich aus mehreren Übergangsmetallen zusammensetzen. Beispiele sind Lithiummanganoxid kurz LMO (LiMn_2O_4) oder Lithiumnickelmanganoxid ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$)^[34].

Bei der zweiten Klasse handelt es sich um Verbindungen der lithiierten Übergangsmetallphosphate, welche zur Gruppe der Olivine gehören. Die wichtigsten Vertreter sind, Lithiumeisenphosphat kurz LFP (LiFePO_4) oder Lithiummanganphosphat kurz LMnP (LiMnPO_4)^[34].

Tabelle 3-1: Vergleich der wichtigsten Vertreter von Aktivmaterialien für Kathoden nach^[34].

Kristallstruktur	Verbindung	Arbeitsspannung / V	Theoretische Kapazität / mAh/g
Schichtoxide	LiCoO_2	3,8	274
	$\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	3,7 / 4,6	280
Olivine	LiFePO_4	3,4	170
	LiMnPO_4	3,8	171
Spinelle	LiCo_2O_4	4,0	142
	LiMn_2O_4	4,1	148

Letztendlich müssen für die Wahl des Aktivmaterials zur praktischen Anwendung verschiedene Voraussetzung hinsichtlich der chemischen Stabilität, der theoretischen Kapazität und ein hohes Maß an Reversibilität erfüllt sein. Darüber hinaus stellen insbesondere auch Verfügbarkeit, Sicherheit und Preis des Materials entscheidende Kriterien für die praktische Anwendung dar.

3.3 Anode

In den ersten kommerziell erhältlichen sekundären Zellen wurde auf Grund der hohen spezifischen Kapazität von 3860 mAh/g metallisches Lithium verwendet, das wegen seines stark negativen Redoxpotentials hohe Zellspannungen ermöglicht. Die Verwendung von reiner Lithiumfolie bringt allerdings technische Probleme mit sich, so z.B. das Abscheiden des Lithiums während des Entladungsprozesses. Dies erfolgt nicht in Schichten, vielmehr bilden sich während des Betriebs aufwachsende Dendriten aus, welche den Separator penetrieren und in Folge zu einem Kurzschluss führen können^[33].

Zur Lösung dieses Sicherheitsproblems wurde das metallische Lithium durch sogenannte Interkalationsmaterialien ersetzt. Sie ermöglichen die Interkalation der Lithium-Ionen in das Material und unterbinden die Abscheidung des Metalls auf der Oberfläche. Durch den nahezu verlustfreien reversiblen Interkalationsprozess haben sich Graphite in kommerziell erhältlichen Zellen durchgesetzt. Aber auch amorpher Kohlenstoff tritt immer mehr in den Fokus für die Verwendung als Anodenmaterial^[33].

3.3.1 Graphit

Graphit ist eine der bekanntesten Modifikationen des Kohlenstoffs. Es besteht aus parallel gestapelten Graphenschichten, die sich wiederum aus einem hexagonalen Netz von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen konstruieren. Die Schichtung erfolgt in einer hexagonalen Form mit einer Stapelabfolge ABABAB, oder in einer selten auftauchenden rhombohedrischen Form ABCABC. Zwischen den Schichten bestehen nur schwache van-der-Waals-Kräfte. Der Abstand zwischen den Graphenschichten beträgt 0,335 nm, der zwischen den hybridisierten Kohlenstoffatomen beträgt 0,142 nm^[35]. Die sich daraus ergebende dreidimensionale Graphenstruktur besitzt zwei unterscheidbare Flächen. Die Fläche parallel zu den Graphenschichten wird als Basalebene bezeichnet, die senkrecht dazu liegende Fläche ist die prismatische Oberfläche. Folglich weist Graphit durch den Aufbau der Schichtung eine ausgeprägte Anisotropie hinsichtlich seiner physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften auf. Beispielsweise ist die Leitfähigkeit entlang der Graphenschichten 100-mal höher als senkrecht dazu. In der Abbildung 3-3 ist die Struktur des Graphits dargestellt^[35].

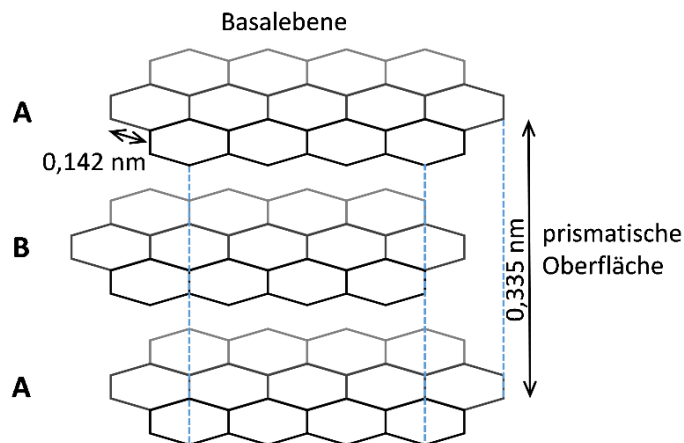


Abbildung 3-3: Struktur des Graphits^[33].

Die Struktur des Graphits erfüllt zwei grundlegende Voraussetzungen für Interkalation von Lithium-Ionen. Die erste ist die Flexibilität zwischen den Schichten. Diese können leicht gedehnt werden, sodass sie den notwendigen Platz für Ionen bieten. Die zweite Voraussetzung ist die Fähigkeit des π -Systems, Ladungen über die Fläche einer Schicht delokalisieren zu können, wodurch diese einfach und reversibel reduzierbar sind^[35].

Während dieses Interkalationsprozesses ändert sich die Schichtstruktur des Graphits von ABA in AAA und die Abstände zwischen den Ebenen nehmen um etwa 10 % zu. In der daraus resultierenden Struktur besetzen die Ionen jeweils die Mitte zweier C-6-Ringe zwischen zwei benachbarten Graphenschichten, wobei die Nachbarplätze unbesetzt bleiben. Daraus ergibt sich ein maximales Verhältnis von Li zu C von 1/6 (siehe Abbildung 3-4), sowie eine theoretische Kapazität von 372 mAh/g^[35].

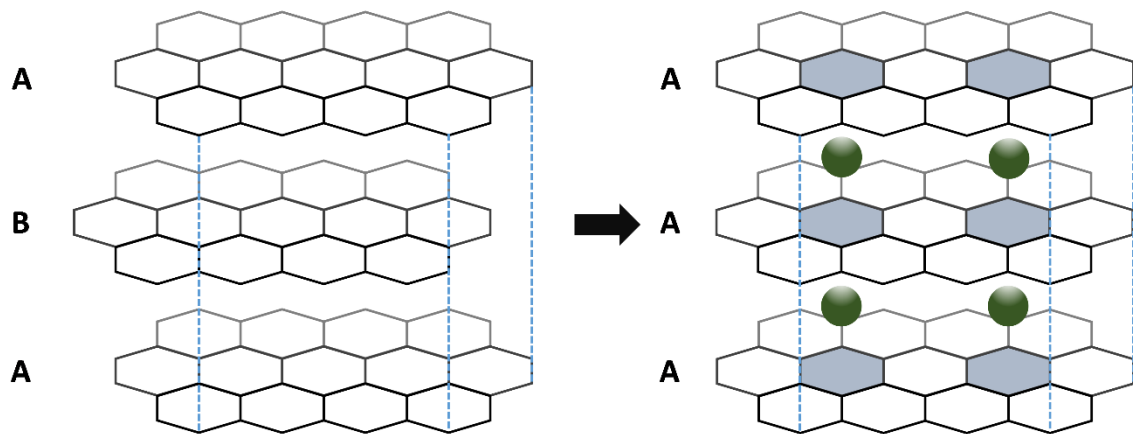


Abbildung 3-4: Interkalation von Lithium in Graphit^[36].

Das Eindringen der Lithium-Ionen erfolgt über die prismatische Oberfläche des Graphits parallel zu den Schichten durch diffusiven Transport. Die Geschwindigkeit, mit der die Ionen in das Graphit eindringen, ist von der Größe des Kristalls und von der Menge an bereits in das Material interkalierten Ionen abhängig. Die Diffusionskonstanten liegen, je nach Ladungszustand, etwa zwischen $10^{-8} - 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ^[37].

3.3.2 Amorpher Kohlenstoff

Im Gegensatz zu Graphit weisen amorphe Kohlenstoffe (soft carbon, hard carbon) keine durchgehende Fernordnung auf. Bereiche mit einer Graphitstruktur sind extrem klein und haben je nach Kohlenstoffsorte variierende Schichtebenenabstände, oder sie liegen sogar vollkommen ungeordnet vor (siehe Abbildung 3-5)^[37].

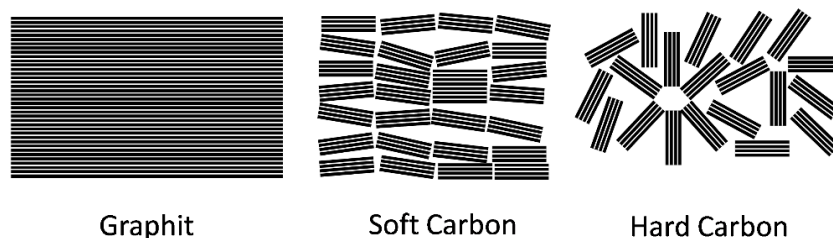


Abbildung 3-5: Strukturmodelle der verschiedenen kohlenstoffbasierten Anodenmaterialien (gemäß ^[33]).

Diese Strukturen können Bereiche mit Leerstellenclustern (z.B. Mikroporen) sowie Heteroatomen mit funktionellen Gruppen (z.B. -COOH , -OH , etc.) aufweisen. Durch diese zufällige Anordnung der Grapheneinheiten tritt keine Anisotropie auf. Aus dieser Struktur resultiert eine deutlich geringere Dichte (ca. $1,5 \text{ g/cm}^3$) als für Graphit (ca. $2,2 \text{ g/cm}^3$). Trotz seiner strukturellen Unterschiede zeigen diese Materialien eine deutlich höhere Kapazität (bis zu 700 mAh/g) als Graphit und finden in ihrer Anwendung als Anodenmaterial eine immer höhere Bedeutung. Die Interkalation der Lithium-Ionen in amorphen Kohlenstoffen erfolgt nicht wie in Graphiten in Etappen, sondern mehr oder weniger kontinuierlich. Die Ionen werden nicht nur zwischen den Graphenschichten eingelagert, sondern auch in den Mikroporen adsorbiert^[33].

3.4 Separator

Der Separator ist eine dünne (elektrisch nichtleitende) Schicht, die so angeordnet ist, dass die beiden Elektroden räumlich voneinander getrennt sind, um einen physischen Kontakt der Elektroden und den damit verbundenen elektrischen Kurzschluss zu verhindern. Gleichzeitig muss er den Transport von Lithium-Ionen im Elektrolyten zu den Elektroden gewährleisten, damit ein Ladungsaustausch stattfinden kann. Um den oben genannten Anforderungen zu genügen und einen dauerhaften, sicheren und reversiblen Betrieb einer Lithium-Ionen-Zelle zu ermöglichen, muss eine Reihe von Kriterien erfüllt sein^[33]:

- *Mechanische und thermische Stabilität:* Die Sicherheit einer Zelle wird maßgeblich von den mechanischen Eigenschaften des Separators bestimmt. Er muss nicht nur elektrisch isolierend zwischen den Elektroden wirken, sondern auch Temperaturschwankungen in der Zelle standhalten können. Zusätzlich muss er eine gewisse Elastizität aufweisen, da es während des Betriebs der Zelle zu Volumenänderungen des Elektrodenmaterials kommt.
- *Chemische Stabilität:* Der Separator muss chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten und den eventuell entstehenden Nebenprodukten sein und er muss sowohl reduktiven als auch oxidativen Bedingungen standhalten können.
- *Permeabilität für Lithium-Ionen:* Für den Ladungsaustausch zwischen den Elektroden ist die Porosität und die Porenverteilung des Separators maßgeblich. Die Poren müssen eine Mindestgröße aufweisen, damit die solvatisierten Lithium-Ionen den Separator passieren können.
- *Benetzbarkeit und Elektrolytaufnahme:* Damit die Lithium-Ionen den Separator durchdringen können, muss dieser den Elektrolyten im hohen Maße aufnehmen und speichern. Mit einer hohen Benetzbarkeit sinkt dabei auch die Fertigungszeit der Zellen

Neben diesen Kriterien für die Eignung von Separatoren in Lithium-Ionen-Zellen, werden insbesondere an kommerziellen Zellen auch sicherheitsrelevante Anforderungen gestellt. So fanden Materialien wie z.B. Faservliesstoffe, keramische Separatoren und Polymermembranen im Laufe der Zeit mehr und mehr Anwendung^[1].

3.5 Elektrolyt

Für gewöhnlich kommen in einer Lithium-Ionen-Zelle flüssige Elektrolyte zum Einsatz. Sie ermöglichen den inneren Ladungsaustausch durch den Austausch mobiler ionischer Spezies zwischen Anode und Kathode, bei gleichzeitiger Übertragung von Elektronen über den äußeren Stromkreis zwischen den Elektroden. Solche Elektrolyte setzen sich aus Mischungen aprotischer Lösungsmitteln zusammen, in denen Lithium-haltige Salze gelöst sind. Damit diese Elektrolyte in einer Lithium-Ionen-Zelle ihre Aufgabe bewältigen können, müssen grundlegende Anforderungen wie z.B. hohe Leitfähigkeit, Zyklenfestigkeit, chemische und elektrochemische Kompatibilität mit den Komponenten erfüllt werden. Darüber hinaus sind auch Sicherheitskriterien zu beachten.

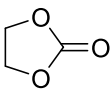
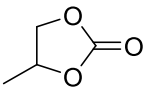
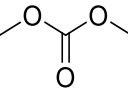
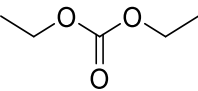
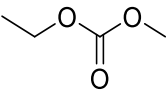
3.5.1 Lösungsmittel

Aus den oben genannten grundlegenden Anforderungen an Elektrolyte leiten sich folgende minimale Kriterien für ein geeignetes Lösungsmittel ab^[33]:

- *Hoher Reinheitsgrad:* Wasserfreie Lösungsmittel (Wassergehalt unter 20 ppm) sind für eine Lithium-Ionen-Zelle unabdingbar, da Wasser im Lösungsmittel zu unerwünschten Nebenreaktionen führt, die wiederum die Zelle irreparabel schädigen können.
- *Viskosität:* Die Viskosität muss über einen hinreichend großen Temperaturbereich klein bleiben, damit ein schneller Ionentransport gewährleistet ist.
- *Hohe Permittivität:* Das Lösungsmittel muss in der Lage sein, das Leitsalz in einer hinreichend großen Menge lösen zu können.
- *Hoher Flüssigkeitsbereich:* Der Betrieb der Zelle und äußere Einflüsse können zu großen Temperaturschwankungen innerhalb der Zelle führen. Daher sollte ein geeignetes Lösungsmittel einen niedrigen Schmelzpunkt und einen möglichst hohen Siedepunkt aufweisen.
- *Elektrochemische Stabilität:* Das Lösungsmittel muss im Potentialbereich beider Elektroden stabil und chemisch inert gegenüber den Zellkomponenten sein.
- *Sicherheit und Ökologie:* Lösungsmittel mit einer geringen Toxizität und einem geringen Flammpunkt sind vorzuziehen. Hinzu kommt, dass der Elektrolyt einen Großteil des Volumens in der Zelle einnimmt. Daher sollte er leicht zu recyceln sein und eine geringe Toxizität aufweisen.

In kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Zellen konnten sich Lösungsmittel aus der Klasse der organischen Carbonate durchsetzen. Diese sind zugleich aprotisch, hoch polar und können in lineare und zyklische Carbonate unterschieden werden. Allen ist gemeinsam, dass sie eine funktionelle Ester – C(=O)-O-Gruppe besitzen. In Tabelle 3-2 wird eine Auswahl an Carbonaten gezeigt, die in der Forschung und Industrie häufig verwendet werden.

Tabelle 3-2: Vergleich ausgewählter Carbonate. Nach [33].

Verbindung	Struktur	Viskosität / (mPa s ⁻¹)	relative Permittivität
Ethylencarbonat (EC)		1,9	90
Propylencarbonat (PC)		2,53	65
Dimethylcarbonat (DMC)		0,59	3,1
Diethylcarbonat (DEC)		0,75	2,8
Ethylmethylcarbonat (EMC)		0,65	3,0

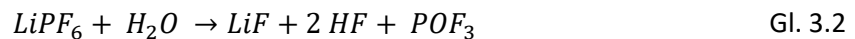
Die wesentlichen Unterschiede zwischen den dargestellten Carbonaten liegen in der Viskosität und der Permittivität. Die linearen Carbonate (DMC, DEC und EMC) besitzen eine deutlich geringere Viskosität, dafür ist die Fähigkeit der Solvation bei den zyklischen Carbonaten (EC und PC) wiederum höher. Da keines dieser Lösungsmittel alle gewünschten Anforderungen erfüllt, werden Mischungen aus linearen und zyklischen Carbonaten verwendet, um die Vorteile beider Lösungsmittelklassen zu kombinieren.

3.5.2 Leitsalze

Leitsalze bestehen aus elektrochemisch stabilen Komplexanionen. Erst durch diese werden die Lithium-Ionen in den Elektrolyten gebracht. Damit Ionen in ausreichender Menge vorhanden sind, müssen sie im Lösungsmittel gut löslich sein und möglichst dissoziieren. Diese Voraussetzung erfüllen Lithiumsalze, bei denen die negative Ladung größtmöglich über das Anion verteilt ist. Ein Beispiel ist das Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆)^[38]. Die stark elektronenziehenden Fluoratome stabilisieren das Anion und bewirken so eine schwache Anziehung zum Lithiumkation.

Des Weiteren soll das Leitsalz-Anion eine möglichst hohe elektrochemische Stabilität aufweisen, um eine für die Zelle unerwünschte und schadhafte Nebenreaktion so gering wie möglich zu halten^[1]. Das LiPF_6 hat sich als eines der meist verwendeten Leitsalze durchgesetzt. Es ist gut löslich in organischen Carbonaten und hat eine sehr hohe Leitfähigkeit. Mit einem Potentialfenster von knapp 5 V gegen Li/Li^+ kann es als ausreichend elektrochemisch stabil angesehen werden^[33].

Allerdings ist LiPF_6 sehr anfällig gegenüber wässrigen Verunreinigungen und thermischer Degeneration^[39]. Spuren von Wasser zersetzen das LiPF_6 unter Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF)^[40]:



Die thermische Degeneration, die zur Bildung von Lithiumfluorid (LiF) und Phosphorpentafluorid (PF_5) führt, ist bereits bei Raumtemperatur zu beobachten^[38].



3.6 Solid Electrolyte Interface (SEI)

Durch die extremen Potentiale, die an den Elektroden anliegen, kommt es an den Elektroden zu Nebenreaktionen, die zu einer Filmbildung auf dem Aktivmaterial führen. Diese Filme bestehen hauptsächlich aus den Zersetzungsprodukten der Bestandteile des Lösungsmittels. Aber auch Zersetzungsprodukte der Aktivmaterialien können darin enthalten sein. Dabei werden auf der Anodenseite die Lösungsmittel reduktiv und auf der Kathodenseite aufgrund des höheren Potentials oxidativ zersetzt.

Die Bildung der SEI findet hauptsächlich im ersten Ladeschritt (Formierung) statt. Durch diese Schicht wird die Kapazität der Zelle gesenkt und der interne Widerstand erhöht. Trotzdem sind solche Schichten essentiell für einen reversiblen Zellenbetrieb. Sie isolieren das Aktivmaterial elektrisch gegenüber dem Elektrolyten und reduzieren die Zersetzungsreaktion auf ein Minimum. Gleichzeitig ist die Schicht durchlässig genug, um nur das Lithium-Ion ohne Solvathülle in das Material interkalieren zu lassen. Die Ausbildung der SEI hat somit einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Zelle wie z.B. chemische und thermische Stabilität, Lebensdauer, etc^[33].

Die Ausbildung der SEI ist jedoch nie vollständig abgeschlossen, denn durch Nebenreaktionen kann es zur Degeneration der SEI kommen, die sich dann im späteren Verlauf wiederaufbaut. Als Beispiel sei die Zellatmung erwähnt. Durch die Volumenänderung der kristallinen Strukturen kann es trotz der Elastizität der Schicht zu Rissen kommen, die in nachfolgenden Zyklen durch Neubildung aufgefüllt werden, was zusätzlich zum stetigen Verlust der Kapazität und dem konstanten Anstieg des internen Widerstandes beiträgt^[33].

4 Elektrochemische Methoden

4.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist ein potentiodynamisches Messverfahren, mit dem thermodynamische und kinetische Parameter sowie das Reaktionsverhalten von Elektroden ermittelt werden können. Sie hat sich als Standardmethode zur Charakterisierung von elektrochemischen Prozessen etabliert. Prinzipiell lässt sich dieses Verfahren wie folgt beschreiben: In einem elektrochemischen System wird an einer Arbeitselektrode ein Potential angelegt und zwischen zwei Grenzwerten linear mit der Zeit und daher mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ variiert. Dabei ergibt sich ein dreiecksförmiger Potentialverlauf, weshalb die Methode auch Dreiecksspannungsmethode genannt wird (s. Abb. 4-1)^[41].

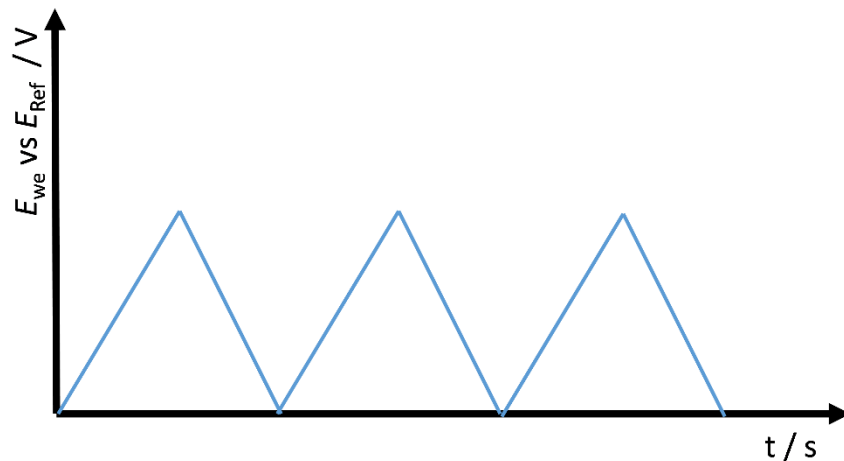


Abbildung 4-1: Symbolischer Verlauf des angelegten Potentials bei einer cyclovoltammetrischen Messung. In diesem Beispiel dargestellt für 3 Potentialzyklen („Scans“) ^[41].

Durch die Potentialveränderung wird das elektrochemische System aus seinem Gleichgewicht gebracht und eine Oxidation bzw. Reduktion forciert. Der resultierende Elektronenfluss wird als elektrischer Strom gemessen. Eine gängige Darstellungsform ist das Cyclovoltammogramm, in dem die Stromstärke i gegenüber dem Potential E aufgetragen wird. In der Abbildung 4-2 ist ein solches Cyclovoltammogramm schematisch für eine einfache Redoxreaktion über mehrere Zyklen dargestellt.

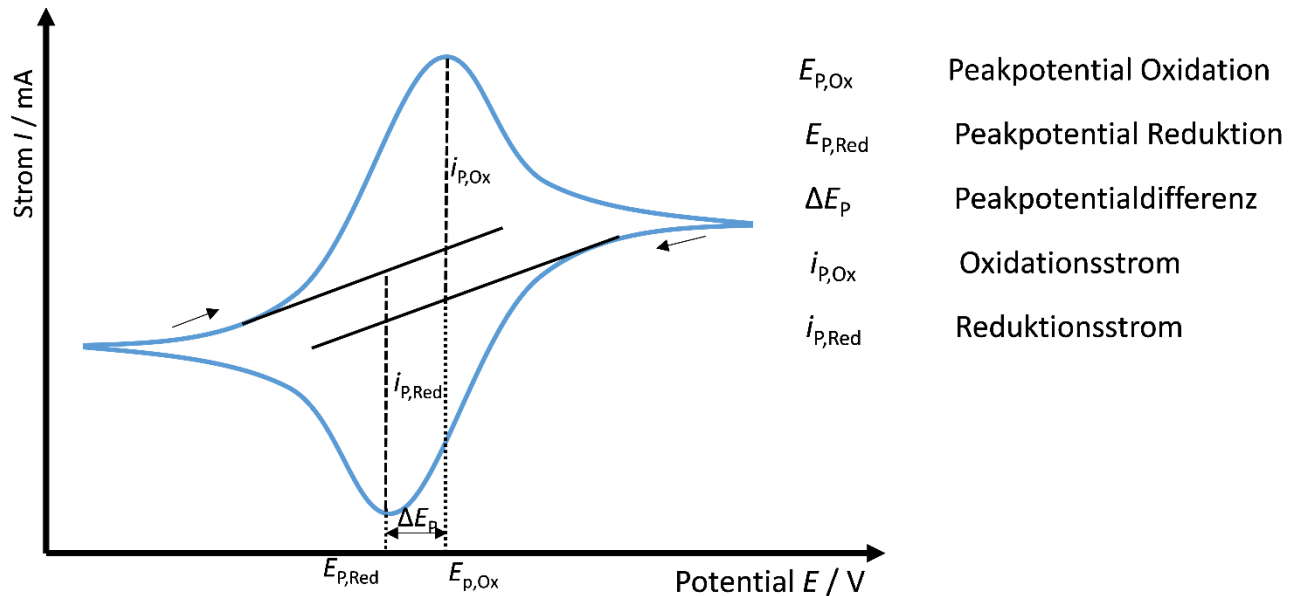


Abbildung 4-2: Beispiel eines Cyclovoltammogramms eines reversiblen Systems ^[41].

Aus der sich ergebenden charakteristischen Kurve können die entsprechenden Redoxpotentiale E_p und der Spitzenstrom i_p der jeweiligen Reaktionen bestimmt werden. Des Weiteren ist es möglich, Aussagen über den Reaktionsmechanismus wie z.B. die Art der Reversibilität zu machen. Dabei lassen sich drei mögliche Szenarien unterscheiden^[41]:

- **Reversible Reaktion:** Die Reaktionskinetik des Ladungsdurchtritts ist so schnell, dass sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Dann ist der Prozess limitiert durch den Massentransport. Dies ist gegeben, wenn der Quotient beider Spitzenströme $i_{p,Red}/i_{p,Ox} = 1$ und die Potentialdifferenz $\Delta E_p = E_{p,Red} - E_{p,Ox} \geq 0 \text{ mV}$ ist, wobei für ein ideales Ein-Elektronen-System ein Wert von $\Delta E_p = 57 \text{ mV}$ angenommen wird.
- **Irreversible Reaktion:** Die Kinetik ist stark gehemmt oder das Reaktionsprodukt reagiert mit anderen Bestandteilen des Systems. Dadurch ist die Lage des Reaktionspeaks stark von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig. Dies ist gegeben, wenn der Quotient aus den Spitzenströmen $i_{p,Red}/i_{p,Ox} \neq 1$ ist.
- **Quasi-reversible Reaktion:** Ladungsdurchtritt und Massentransport bestimmen die Kinetik. Die Wahl der Vorschubgeschwindigkeit ermöglicht es, zwischen Ladungsdurchtritt und Massentransport zu unterscheiden. Dies bedeutet, dass bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten das Cyclovoltammogramm eher dem eines reversiblen Systems ähnelt, während eine Erhöhung des Vorschubs zu einem ausgeprägten irreversiblen Verhalten führt. Deshalb können keine Konstanten wie bei den vorherigen Szenarien angegeben werden, sondern nur Änderungsbereiche. Bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten nähert sich die Potentialdifferenz einem Wert von ca. $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$, nimmt jedoch mit fortschreitender Erhöhung zu.

Bei Untersuchungen des Reversibilitätsverhaltens elektrochemischer Systeme ist es wichtig, zwischen chemischer und elektrochemischer Reversibilität zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wird beispielhaft für ein Redoxpaar die Reduktion einer gelösten oxidierten Spezies (*Ox*) betrachtet, bei der ein Elektronentransfer erfolgt:



Dabei bezeichnet *n* die stöchiometrische Anzahl der übertragenen Elektronen und *Red* die reduzierte Form der Spezies. Die Gleichgewichtsreaktion zeigt, dass die oxidierte Form der Spezies aus der reduzierten Form chemisch gebildet wird, d.h. das Produkt ist für die Dauer des Experimentes stabil.



Die chemische Reversibilität besagt ob und in welchem Umfang eine Oxidation in umgekehrter Reihenfolge möglich ist, wogegen sich die elektrochemische Reversibilität auf die Geschwindigkeit des Elektronentransfers zwischen der Arbeitselektrode und der gelösten Redoxspezies bezieht.

Chemische Reversibilität: Zur Betrachtung der chemischen Reversibilität müssen wir zunächst den Elektronentransfer eines heterogenen Prozesses betrachten, der zwischen einer festen Arbeitselektrode und einer gelösten Redoxspezies nahe der Elektrodenoberfläche elektr. erfolgt. Dabei stellt sich die Frage, ob die elektrochemisch erzeugte Spezies nach dem Elektronentransfer stabil gegenüber Nebenreaktionen ist. Eine solche Nebenreaktion kann z.B. durch eine Folgereaktion dargestellt werden:



Hierbei bezeichnet *Y* ein Produkt, das im Gegensatz zu *Red* nicht mehr in *Ox* umgewandelt werden kann. Die Geschwindigkeitskonstante *k_c* bestimmt das Ausmaß, in dem *Red* zu Bildung von *Y* beiträgt. Hat *k_c* einen großen Wert, so ist die redoxaktive Spezies während der Zeit des Experimentes chemisch irreversibel. Bei kleinem *k_c* ist die Spezies chemisch reversibel.

Daraus folgt, dass bei cyclovoltammetrischen Messungen die Beobachtung des chemischen Reversibilitätsverhaltens damit zusammenhängt, wie schnell das Experiment durchgeführt wird. Ein bestimmtes System kann bei Messungen mit kleinen Geschwindigkeiten chemisch irreversibel erscheinen, während für schnellere Messungen chemisch reversibles Verhalten beobachtet werden kann ^[42].

Elektrochemische Reversibilität: Von Natur aus ist der Elektronentransfer zwischen der gelösten Spezies und der festen Elektrode heterogen. Damit haben solche Reaktionen eine Geschwindigkeitskonstante, die von dem an der Elektrode angelegten Potential abhängig ist. Hinzu kommt, dass ein Ansteigen des Potentials zu einer Erhöhung des Massentransportes führt.

Des Weiteren hängt die Geschwindigkeit des Elektronentransfers von der Konzentration der gelösten Redoxspezies an der Oberfläche der Elektrode ab. Dabei ändert sich die Konzentration, wie später dargestellt wird, an der Elektrode, an der das Potential angelegt wird. Als Beispiel wird wieder die vorhergehende reversible Reaktion Gl. 4.2 betrachtet, aber dieses Mal mit den Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransfers für Hin- (k_d) und Rückschritt (k_e).



k_d und k_e sind gleich, wenn das angelegte Potential gleich dem Standardpotential E^0 des Redoxpaares ist. Für diesen Fall wird nun die Geschwindigkeitskonstante k_s (oder k^0) definiert.

Nimmt k_s große Werte an, zeigt sich, dass das angelegte Potential das Gleichgewicht zwischen *Ox* und *Red* schnell wiederherstellt. Sind die Werte hingegen klein, ist eine gehemmte Kinetik vorhanden, und es dauert länger bis das Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Die Komplexität der Moleküle des Elektronentransfers, sowie molekulare Umlagerungen, die nach einem Elektronentransfer auftreten können, gehören zu den vielen Faktoren, welche die Größe von k_s bestimmen. Allgemein akzeptierte Bereiche sind:

Reversibel:	$k_s > 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$
Quasi-reversibel:	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s} > k_s > 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$
Irreversibel:	$k_s < 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$

Die Konstanten k_e und k_d ändern sich exponentiell mit der Potentialdifferenz $\eta = E - E^0$:

$$k_d = k_s e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} \quad \text{Gl. 4.5}$$

und

$$k_e = k_s e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \quad \text{Gl. 4.6}$$

In diesen Ausdrücken sind α der Übertragungskoeffizient (oder Transferkoeffizient), R die Gaskonstante, F die Faradaykonstante und T die Temperatur in Kelvin. Der Faktor α beschreibt die Symmetrie zwischen der Hin- und Rückreaktion des Elektronentransfers gemäß dem Butler-Volmer-Modell^[42] der Elektrodenkinetik.

Über die Höhe der Energiebarrieren zwischen der oxidierten Form der Spezies und der reduzierten Form aus Gleichung 4.2 kann die freie Energie der Reaktanten einfach durch Variation des angelegten Potentials verändert werden.

In welchem Ausmaß die Änderung der freien Energie zu einer Änderung der Aktivierungsenergie beiträgt, hängt vom Übertragungskoeffizienten α ab, der Werte von 0 und 1 annimmt. Dies wird am besten graphisch durch die Steigungen der Energiebarrieren der Hin- und Rückreaktionen dargestellt, die mit der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten in Beziehung stehen (s. Abb. 4-3).

In den Abbildungen sind beispielhaft Energieprofile vom gesamten Weg des Eduktes zum Produkt dargestellt. Dabei sind die Verläufe des Gleichgewichtspotentials des Systems und das formale Potential des Redoxpaares abgebildet, aus denen deutlich wird, dass die Änderung der Aktivierungsenergien für den Fortschritt der Reaktion eine deutliche Abhängigkeit von α zeigt. Bei den meisten elektrochemischen Systemen nimmt α dabei Werte zwischen 0,3 und 0,7 an.

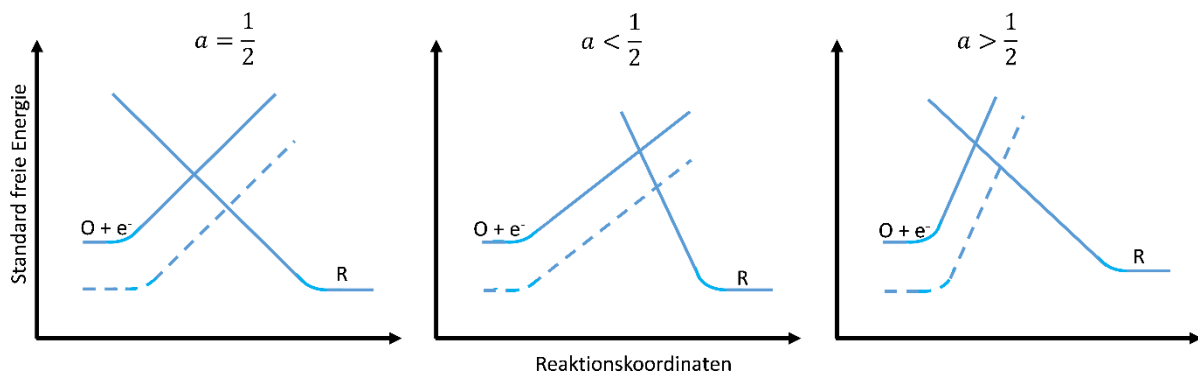


Abbildung 4-3: Der Transferkoeffizient als Indikator für die Symmetrie der Reaktionsbarriere^[42]. Die gestrichelten Linien zeigen die Verschiebung der Kurve für $O + e^-$, wenn das Potential in die positive Richtung verschoben wird.

Der Teil der Energie, der über der thermodynamischen Energie (Ausgedrückt durch E^0) liegt, wird benötigt um den Elektronentransfer voranzutreiben und wird als Überspannung bezeichnet, die gleich der Potentialdifferenz η ist.

In der Abbildung 4-4 ist ein Beispiel einer Messung dargestellt, wobei nur die jeweiligen Werte von k_s angegeben sind. Ähnliche Einfluss auf Peaklage und Peakform können für abnehmende Werte von α beobachtet werden. Die Vorschubgeschwindigkeit ist für jede Messung gleich. Wobei hier erwähnt werden muss, dass die Peakform auch von der Vorschubgeschwindigkeit beeinflusst werden kann.

Schnelle reversible Reaktionen werden durch die Nernst-Gleichung beschrieben. Sie verknüpft die Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Spezies in einem Redoxpaar mit dem angelegten Potential E und dem thermodynamischen Potential E^0 des Redoxpaares^[42].

Für eine einfache Reduktionsreaktion:



Ist die Nernst-Gleichung

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{c_{\text{Red}}^b}{c_{\text{Ox}}^a} \right) \quad \text{Gl. 4.8}$$

wobei n der stöchiometrische Faktor der übertragenen Elektronen, c_{Red} und c_{Ox} die Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Spezies und F die Faraday Konstante darstellen.

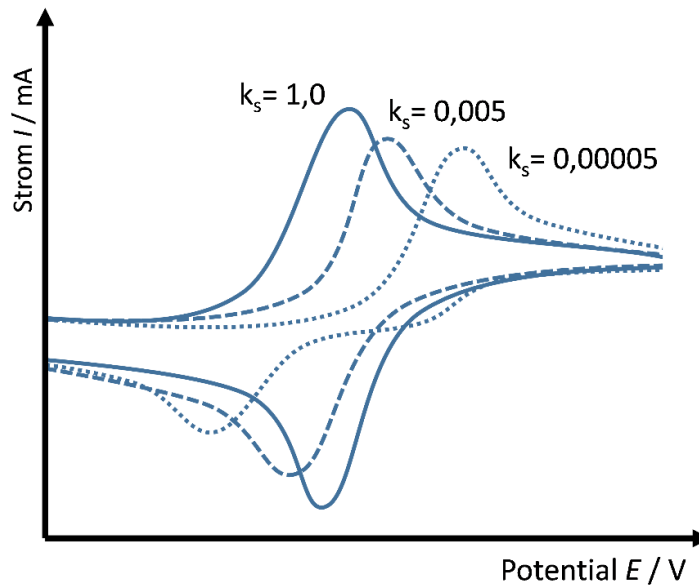


Abbildung 4-4: Einfluss der Geschwindigkeitskonstante auf die Form des CV's^[42].

Damit kann aus dem oben Angeführten zusammengefasst werden ^[42]:

- Elektrochemisch reversibel ist ein Prozess, wenn die Kinetik des Transfers ungehemmt ist. Das bedeutet aber nicht, dass der Elektronentransfer zwischen den Elektroden und dem Analyten schnell verläuft, sondern dass der Transfer ohne große kinetische Hemmungen erfolgt, sobald der Analyt auf die Elektrode trifft.
- Elektrochemisch irreversibel sind Reaktionen bzw. Prozesse, wenn die Raten des Elektronentransfers langsam sind und extreme Elektrodenpotentiale benötigt werden, um Ströme durch den Elektronentransfer zu erzeugen. Dies bedeutet, dass die Kinetik des Transfers zwischen Elektrode und Analyten stark gehemmt ist. Dieses Verhalten wird in einem CV durch das Auseinanderdriften der Potentiallagen der Peakströme deutlich. Auch wenn die Reaktion chemisch reversibel ist, und bei der Hin- und Rückreaktion dieselbe Menge an Elektronen „gesammelt“ werden, gelten solche Reaktionen als elektrochemisch irreversibel.
- Elektrochemisch Quasi-reversibel bezeichnet man Reaktionen bei denen Ladungsdurchtritt und Massentransport die Kinetik bestimmen. In diesen Fällen ermöglicht die Wahl der Vorschubgeschwindigkeit zwischen Ladungsdurchtritt und Massentransport zu unterscheiden. Dies bedeutet, dass bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten das Cyclovoltammogramm eher dem eines elektrochemisch reversiblen Systems ähnelt, während eine Erhöhung des Vorschubs zu einem ausgeprägt elektrochemisch irreversiblen Verhalten führt.

Die im vorherigen Abschnitt gezeigten Beispiele stammen von Messungen an infiniten Systemen. Da in dieser Arbeit zur Messung der CV's jedoch Dünnschichtzellen verwendet wurden, sollen die wesentlichen Unterschiede beider Systeme in den folgenden beiden Abschnitten kurz erläutert werden.

4.1.1 Semi-infinite Zelle

In einer semi-infiniten Zelle ragt die Elektrode in eine unendlich tiefe (oder auch semi-infinite) Lösung und es liegt im Prinzip planare Diffusion vor. Der Umsatz der elektroaktiven Spezies ist diffusionsabhängig und bezogen auf die Gesamtstoffmenge eher vernachlässigbar. D.h. wenn bei der Messung der Grenzstrom erreicht wird, sind alle elektroaktiven Teilchen an der Oberfläche der Elektrode reduziert (bzw. oxidiert) und es kommt zur einer Verarmung der Teilchen vor der Elektrode; es bildet sich eine Schicht (Diffusionsschicht) von oxidierten bzw. reduzierten Teilchen aus. Durch diese Schicht können die Ionen jedoch nur durch Wanderung zur Elektrode gelangen und es kommt zur Abnahme der reduzierten bzw. oxidierten Teilchen und einem damit verbundenen Konzentrationsgradienten. Dieser reduziert den Stoffumsatz und gleichzeitig auch den Strom ^[42].

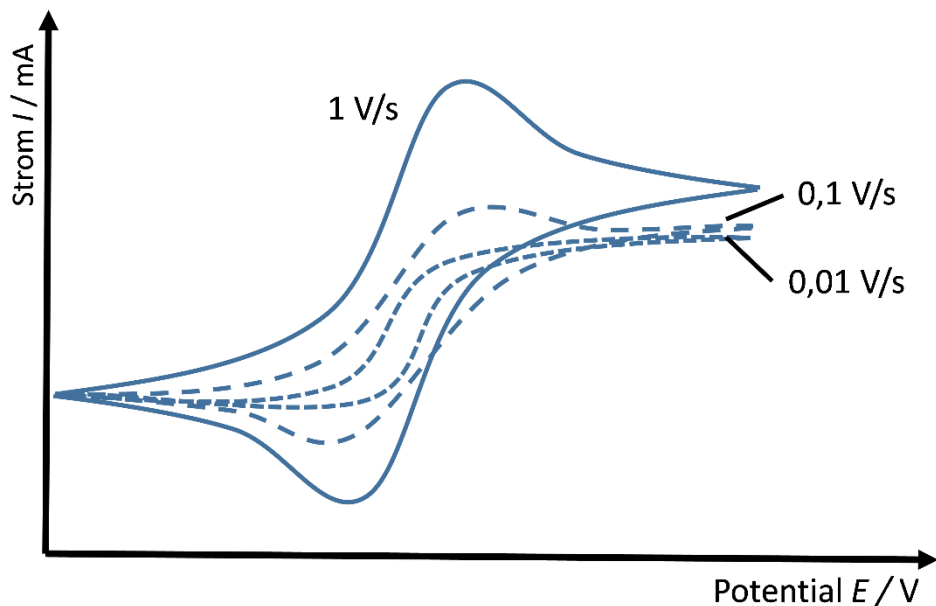


Abbildung 4-5: Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die CV's einer Mikroelektrode^[42].

Im CV ergibt sich der Peak deshalb als Überlagerung einer Durchtrittsreaktion und einer diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion. Über das Zeitverhalten von diffusionskontrollierten Elektrodenreaktionen geben insbesondere chronoamperometrische Messungen Aufschluss, wobei für semi-infinite Zellen typischerweise ein zeitliches Abklingen des Stromes $i \sim t^{-1/2}$ beobachtet wird, wie es die Cottrell-Gleichung beschreibt.

$$i = \frac{nFA\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} c_0 \quad \text{Gl. 4.9}$$

Hier ist i der Strom, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, c die Ausgangskonzentration, D die Diffusionskonstante, t die Zeit, F die Faradaykonstante und A die Fläche der Elektrode ^[42].

Wird nun eine reversible Reaktion betrachtet (s. Abb. 4-2), so können für jeden Elektrodenprozess die Potentiale an der Elektrodenoberfläche durch die Nernst-Gleichung (s. Gleichung 4.8) bestimmt werden. Durch den Diffusionsmechanismus gilt das 1. Fick'sche-Gesetz. Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen lassen sich die entsprechenden Stromdichten i_p der jeweiligen Halbzyklen unter Verwendung der Randles-Sevcik-Gleichung bestimmen.

Für den anodischen Halbzyklus lautet diese wie folgt ^[42]:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 C_{red} \sqrt{n^3 v D_{red}} \quad \text{Gl. 4.10}$$

wobei C_{red} die Konzentration der Spezies, D_{red} die Diffusionskonstante der reduzierten Spezies und v die Vorschubgeschwindigkeit ist. Für den kathodischen Halbzyklus gilt die entsprechende Form. Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass $i_p \sim v^{1/2}$ ist (s. Abb. 4-5). Ein weiterer Effekt der Diffusion im CV ist die Peakseparation. Eigentlich wäre bei einer reversiblen Reaktion keine Differenz der Potentiallagen der Peakströme zu erwarten, d. h. $\Delta E_p = E_{p,red} - E_{p,ox} = 0$. Auf Grund der Diffusion ist dies aber nicht der Fall. Bei einem idealen Elektronensystem beträgt der Wert von $\Delta E_p = 57/z \text{ mV}$ ^[42].

4.1.2 Dünnschichtzelle

Generell stellen Batterieelektroden keinen semi-infiniten Reaktionsraum dar, sondern sind sogenannte Dünnschichtzellen. Dies bietet den Vorteil, dass Untersuchungen in diffusionsfreier und heterogener Umgebung durchgeführt werden können, was in semi-infiniten Zellen nur unter hohem Aufwand möglich ist. Ein schematischer Aufbau einer Dünnschichtzelle wird in der Abbildung 4-5 gezeigt^[42].

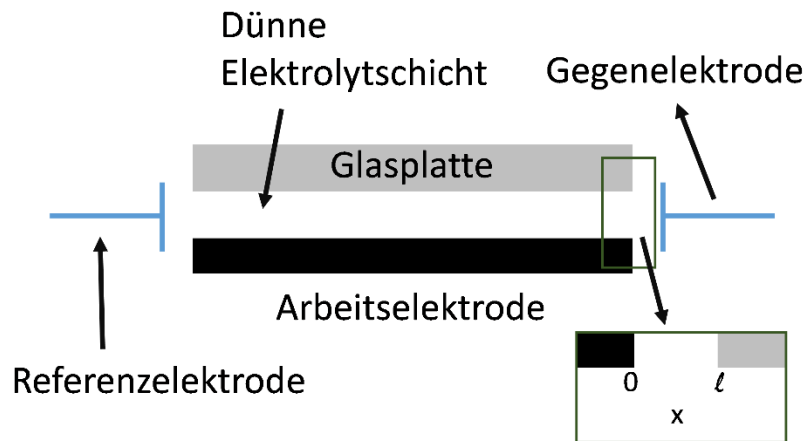


Abbildung 4-6: Beispiel eines Aufbaus einer Dünnschichtzelle^[42].

Dünnschichtzellen zeichnen sich durch einen geringen Elektrodenabstand l von 2 bis 100 μm aus. Bei diesem geringen Abstand tritt kein konvektiver Massentransport auf und das geringe Volumen von wenigen μL hat ein großes Verhältnis von Fläche zu Volumen zu Folge. Unter der Voraussetzung, dass gilt: $t \gg l^2/2D$, kann während einer Messung die Diffusion D vernachlässigt werden, da dann der Elektrodenabstand viel kleiner als die Diffusionsschicht ist. Hinzu kommt, dass bei einer Reaktion durch den geringen Abstand und die geringe Konzentration eine völlige Umsetzung der Redoxspezies erfolgt.

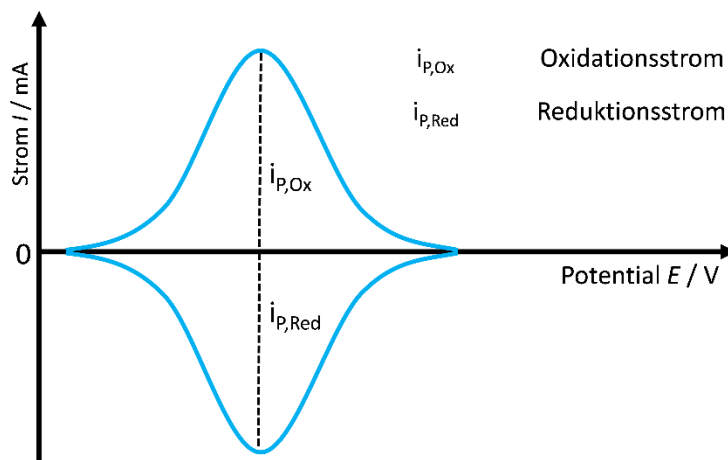


Abbildung 4-7: Beispiel eines CV's einer Dünnschichtzelle^[42].

Ein Beispiel-CV eines ideal reversiblen Dünnschichtzellen-Systems ist in Abbildung 4-7 dargestellt. Es fällt auf, dass der Verlauf des Stromes mit $i = 0$ beginnt, ein Maximum erreicht und wieder auf $i = 0$ absinkt. Da bei einer Reaktion in einer Dünnschichtzelle ein vollständiger Umsatz der Redoxspezies erfolgt, entspricht der Abfall des Stroms nicht dem Cottrell-Verhalten, sondern wird bestimmt durch eine Reaktion 1. Ordnung und zeigt einen exponentiellen Verlauf. Die Form des Peaks ähnelt daher eher einer „Gauß’schen Verteilung“ oder Glockenform mit dem Peakstrom i_p ^[42]:

$$i_p = -nFV \left[\frac{dc_0(t)}{dt} \right] \quad \text{Gl. 4.11}$$

Durch den Wegfall der Diffusion und unter der Annahme, dass die Reaktion der Nernst-Gleichung (s. Gl. 4.8) folgt, wobei die Konzentration in der Schicht $c_0^* = c_{\text{ox}}(t) + c_{\text{red}}(t)$ ist, ergibt sich der Peakstrom zu:

$$i_{pc} = \frac{\alpha F^2 V v C_o^*}{4 RT} \quad \text{Gl. 4.11}$$

Auffallend ist, dass bei dem gezeigten Beispiel keine Peakseparation auftritt. Der Grund dafür ist die vernachlässigbare Diffusion, was $\Delta E_p = E_{p,\text{red}} - E_{p,\text{ox}} = 0$ zur Folge hat, d.h. bei einem reversiblen Dünnschichtzellen-System strebt die Peakseparation ΔE_p gegen 0 ^[42].

4.2 Galvanostatische Zyklierung

Zur quantitativen Charakterisierung von galvanischen Elementen, besonders von Lithium-Ionen-Zellen, wird die Methode des galvanischen Zyklierens, auch Lade- Entladezyklisierung genannt, verwendet. Dem Prinzip nach ist diese Methode der Cyclovoltammetrie verwandt. Der Unterschied liegt darin, dass die Zelle mit konstanten Strömen zwischen zwei definierten Potentialgrenzen zyklisch abgefahren wird. Dabei wird die Zelle mit einem positiven konstanten Strom geladen bis eine definierte Potentialgrenze erreicht wird. Entladen wird die Zelle mit einem konstanten negativen Strom bis zur minimalen Potentialgrenze. In Abbildung 4-8 sind Spannungs- und Stromverlauf des Lade-Entladeprozesses dargestellt.

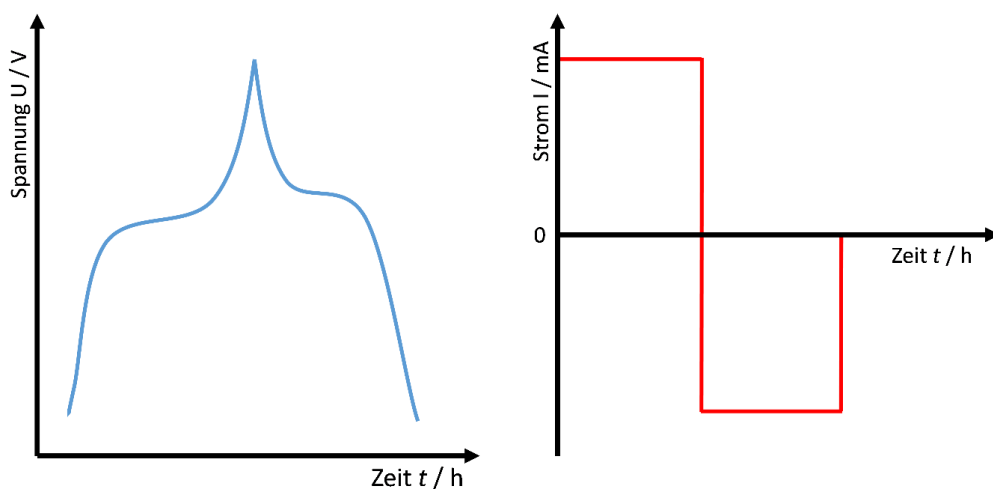


Abbildung 4-8 : Galvanostatische Messung.

Aussagen über die Kinetik lassen sich mit dieser Methode nur indirekt treffen. Es werden eher die Lade- und Entladekennlinien, die Kapazität in Abhängigkeit vom Entladestrom und die Zyklenstabilität bestimmt. Weitere wichtige Parameter sind C-Rate, Coulomb'sche Effizienz und energetischer Wirkungsgrad^[43].

Die C-Rate gibt die konstante Stromstärke I an, die notwendig ist, eine Zelle innerhalb einer Zeitdauer t zu laden bzw. zu entladen. Diese Rate wird definiert als Quotient von Stromstärke und Nennkapazität C_N der Zelle.

$$C_{Rate} = \frac{I}{C_N} \quad \text{Gl. 4.12}$$

Die Coulomb'sche Effizienz η_{Ah} gibt an, welcher Anteil der Ladung einer Zelle entnommen werden kann, und ist definiert als Quotient von entnommener Kapazität $C_{entladen}$ und zugeführter Kapazität C_{laden} .

$$\eta_{Ah} = \frac{C_{entladen}}{C_{laden}} \quad \text{Gl. 4.13}$$

4.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine quasistationäre Untersuchungsmethode zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme. Mit ihr können auf nicht-invasive Weise Informationen hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften flüssiger und fester Stoffe sowie ihrer Grenzflächen mit den Elektroden gewonnen werden⁴ [44].

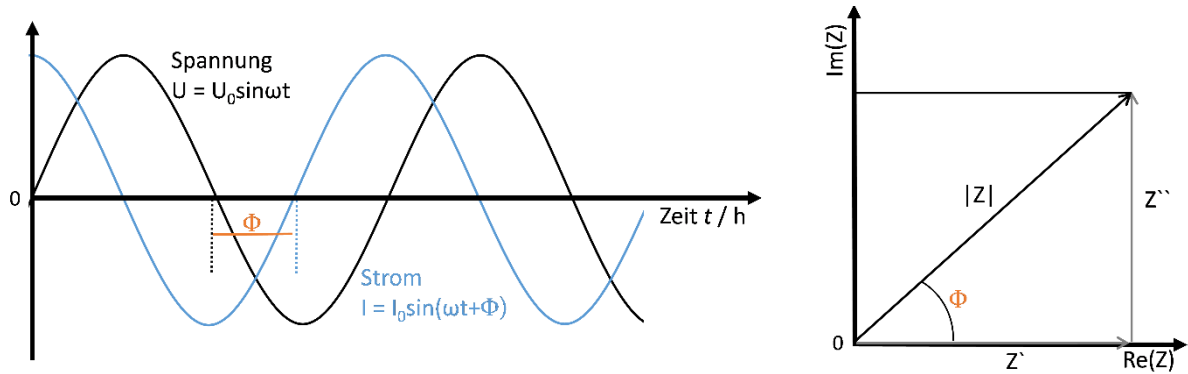


Abbildung 4-9: Zusammenhang zwischen Strom, Spannung und Impedanz eines Systems.

Wird an den Elektroden der Messzelle ein sinusförmiges Eingangssignal $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ mit einer Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ aufgeprägt, so resultiert unter der Bedingung, dass es sich um ein lineares, kausales und zeitinvariantes System handelt, ein Strom $i(t) = i_0 \sin(\omega t + \phi)$, wobei ϕ die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom ist (siehe Abb. 4-9). Daraus kann die Impedanz definiert werden:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{i(t)} \quad \text{Gl. 4.14}$$

Oft wird die Impedanz als Zeiger betrachtet und in der Gauß'schen Zahlenebene als komplexe Zahl dargestellt (siehe Abb. 4-9), wobei die Abszisse den Realteil und die Ordinate den Imaginärteil darstellen:

$$Z(\omega) = Re(Z(\omega)) + jIm(Z(\omega)) = |Z(\omega)| \exp^{j\Phi(\omega)} \quad \text{Gl. 4.15}$$

$$Z' = Re(Z(\omega)) = |Z(\omega)| \cos(\Phi) \quad \text{Gl. 4.16}$$

$$Z'' = Im(Z(\omega)) = |Z(\omega)| \sin(\Phi) \quad \text{Gl. 4.17}$$

⁴ Sofern keine weiteren Quellen angegeben sind, ist die Monographie „Electrochemical Impedance Spectroscopy“ die Grundlage des Kapitels 4.3.

Somit kann aus den messbaren Größen Z' und Z'' die Phasenverschiebung ϕ und der Betrag der Impedanz $|Z(\omega)|$ berechnet werden:

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad \text{Gl. 4.18}$$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Gl. 4.19}$$

Allgemein ist die Impedanz von der Frequenz abhängig. So kann die Messung der Impedanz als Funktion der Frequenz in einem breiten Frequenzbereich dargestellt werden. Sie enthält im Fall von Lithium-Ionen-Zellen hauptsächlich Informationen über Durchtrittsreaktionen an verschiedenen Phasengrenzen. Als Beispiel kann hier der Übertritt des Lithiumions vom Elektrolyten in das Aktivmaterial (Charge-Transfer-Übergang) genannt werden.

Solche Reaktionen lassen sich mit Hilfe geeigneter Schaltungen von elektronischen Bauteilen, wie z.B. RC-Gliedern, mittels Anpassungsrechnungen modellieren. Hierfür ist eine graphische Darstellung oft hilfreich. Werden die Größen $|Z(\omega)|$ und $\phi(\omega)$ als Polarkoordinaten in der Gauß'schen Zahlenebene dargestellt, so ergibt sich die sogenannte Nyquist-Darstellung des Impedanzspektrums. Anschließend wird mit Hilfe von Schaltbildern die Messkurve angepasst und daraus die Parameter ermittelt (s. Abb. 4-10). Aus den Differenzen der Schnittpunkte der entsprechenden Halbkreise mit der Abszisse lassen sich die resistiven Komponenten der Schaltungen ableiten und aus der Kenntnis der Resonanzfrequenzen ω_R die kapazitiven Parameter berechnen.

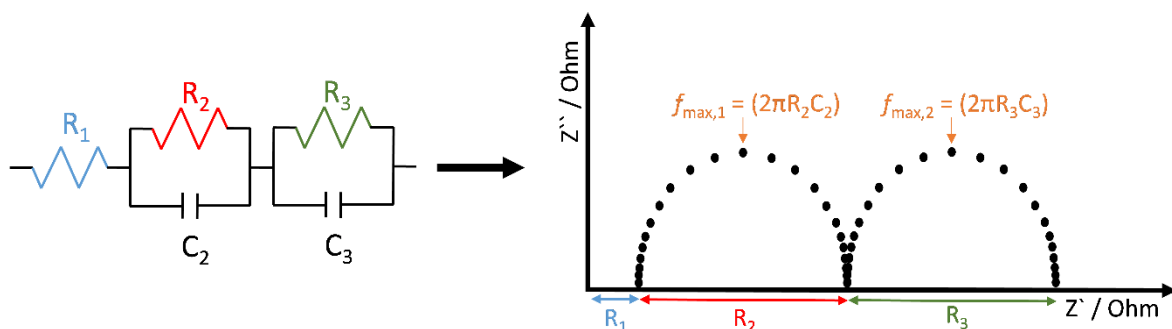


Abbildung 4-10: Elektrische Schaltung mit zugehörigem Nyquist-Plot.

4.4 Kramers-Kronig-Beziehung

Verfahren wie die elektrochemische Impedanzspektroskopie basieren auf der Annahme, dass es sich um ein lineares und zeitinvariantes System handelt^[45]. Entsprechend sind Wechselstromimpedanzen leicht messbar und die Fourier-Transformation kann angewendet werden. Für Messungen an Batterien wird die Linearität über Kleinstanregungen realisiert, d.h. die Spannungsantwort sollte nicht größer als 10 mV sein^[46], so dass auch nichtlineare Prozesse linear angenähert werden können. Zeitinvarianzen können durch Drift hervorgerufen werden, die durch Nebenreaktionen entsteht, die während der Messung die Elektrode verändern. Somit lässt sich die Frage, ob ein System linear und zeitinvariant ist, durch die Kramers-Kronig-Beziehung überprüfen (Gl. 4.20 und 4.21^[46]). Über diese Gleichungen sind der Realteil und der Imaginärteil einer Impedanzmessung verknüpft, sofern das System die Bedingungen Linearität und Zeitinvarianz erfüllt.

$$Re_{Berechnet}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' Im_{gemessen}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{Gl. 4.20}$$

und

$$Im_{Berechnet}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega Re_{gemessen}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{Gl. 4.21}$$

mit den Größen:

Imag-Teil gemessenes Signal	$Im_{gemessen}(\omega)$,
Imag-Teil berechnetes Signal	$Im_{berechnet}(\omega)$,
Winkelfrequenz	ω
Realteil gemessenes Signal	$Re_{gemessen}(\omega)$
Realteil berechnetes Signal	$Re_{berechnet}(\omega)$
Gesamtimpedanz	$Z(\omega)$

Wie die Integrationsgrenzen in den Gleichungen zeigen, wäre eigentlich eine Aufnahme des Spektrums im gesamten Frequenzbereich von $\omega = 0 \rightarrow \infty$ erforderlich. In der Realität ist die Messung eines Impedanzspektrums jedoch nur in einem definierten endlichen Frequenzbereich möglich. Die Berechnung der Integrale kann durch polynominale Extrapolation des fehlenden Frequenzbereiches dennoch erfolgen^[47].

Das in dieser Arbeit verwendete Programm *Lin-KK Tool*^[48] zur Untersuchung der Kompatibilität mit der Kramers-Kronig-Beziehung beruht auf einem anderen Ansatz^[49]. Unter Anwendung der Kramers-Kronig-Beziehung wird ein ideales Ersatzschaltbildmodell erstellt und an die Messungen angepasst. Die Software untersucht dann die gemessenen Impedanzspektren hinsichtlich ihrer relativen Abweichungen Δ_{Im} und Δ_{Re} von dem idealen Ersatzschaltbildmodell. Die Abweichungen zwischen den Idealspektren Re_{ideal} und Im_{ideal} und den gemessenen Spektren $Re_{gemessen}$ und $Im_{gemessen}$ wird dabei in Abhängigkeit der Winkelfrequenz ω wiedergegeben:

$$\Delta_{Im}(\omega) = \frac{Im_{gemessen}(\omega) - Im_{ideal}(\omega)}{|Z(\omega)|} \quad \text{Gl. 4.22}$$

und,

$$\Delta_{Re}(\omega) = \frac{Re_{gemessen}(\omega) - Re_{ideal}(\omega)}{|Z(\omega)|} \quad \text{Gl. 4.23}$$

Hinsichtlich der Zeitinvarianz und Linearität ist die Qualität des Spektrums umso höher, je niedriger die Abweichungen sind. Statistische Schwankungen deuten auf eine verrauschte Messung hin. Systematische Schwankungen im Bereich von niedrigen Frequenzen lassen auf ein nicht zeitinvariantes System schließen. Mit abnehmender Frequenz benötigen die Messungen immer längere Zeiten, was in diesem Bereich die Zeitinvarianz der Impedanzspektren beeinträchtigt.

Bei Spektren, die nicht kompatibel mit der Kramers-Kronig-Relation sind, wird empfohlen diese in jedem Fall als ungültig einzustufen^[48,50]. Auch voll umfängliche Komptabilität eines Spektrums mit den Kramers-Kronig-Beziehungen bietet noch keine Garantie für die Gültigkeit eines Spektrums, da nur ein Teil der Nichtlinearitäten von der Kramers-Kronig-Analyse erfasst wird. Trotzdem ist es angeraten, Ergebnisse von impedanzspektroskopischen Untersuchungen immer mittels der Kramers-Kronig-Beziehung auf ihre Gültigkeit zu untersuchen^[50].

5 Synthesen der ligninbasierten Elektroden

Aus der Aufgabenstellung geht hervor, dass nicht nur das reine Lignin, sondern auch seine Derivate und Lignin gekoppelt mit Chinonen im Hinblick auf die Reversibilität elektrochemisch untersucht werden sollen.

Zur Derivatisierung des Lignins wurde eine Eliminierungsreaktion gewählt. Bei dieser Reaktion werden kleinere Ethergruppen mittels Aluminiumchlorid abgespalten, wodurch sich die Anzahl der Hydroxygruppen und der damit verbundenen neu entstehenden chinoiden Gruppen erhöht.

Für die Kopplung von Chinonen am Lignin wurde die Ullmann-Reaktion^[51] verwendet. In Abbildung 5-1 ist die allgemeine Reaktionsgleichung dargestellt.

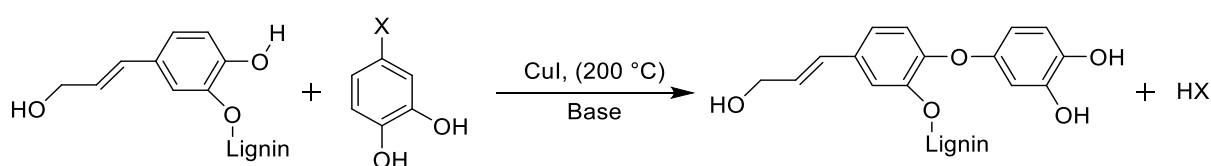


Abbildung 5-1: Reaktionsgleichung der Ullmann-Reaktion anhand der Beispielmoleküle 4-Chlorbrenzchatechin und *p*-Hydroxycinnamyl^[51].

Die Ullmann-Reaktion durchläuft einen Katalysezyklus (s. Abb. 5-2), in dem eine Oxidation des Kupfers zu Kupfer(III) postuliert wird^[51]. Zuerst bildet sich eine Kupfer-Verbindung mit einem Nukleophil. Anschließend entsteht über eine oxidative Addition mit dem Halogenaryl eine metallisierte Kupfer(III)-Verbindung, die abschließend über eine reduktive Eliminierung zum Produkt und dem regenerierten Katalysator reagiert.

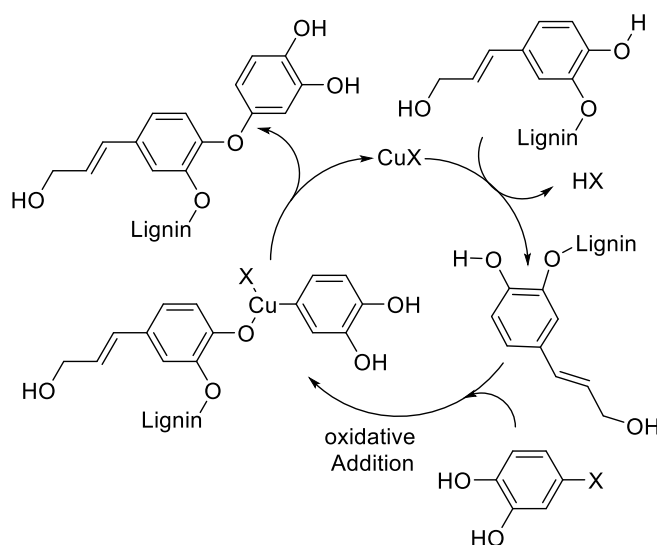


Abbildung 5-2: Katalysezyklus der Ullmann-Reaktion^[51].

Diese Synthese benötigt große Mengen an Lösungsmittel und erfordert einen hohen Zeitaufwand, außerdem ist der Katalysator nur eingeschränkt rückstandslos entfernbar. Daher wurde ein alternativer mikrowellengestützter Syntheseweg nach Q. Wang^[52] gewählt, der ohne Katalysator abläuft und weniger zeitintensiv ist. Durch den hierbei auftretenden Energieeintrag läuft die Synthese schon bei geringeren Temperaturen ab.

Die Wahl der Chinone für die vorliegende Arbeit fiel auf 2-Chlor-1,4-benzochinon (BQ), 4-Chlorbrenzcatechin (CA), 2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion (AQ I) sowie 2-Chloranthracen-1,4,9,10-tetraon (AQ II).

BQ und CA wurden gewählt, da sie die strukturell einfachsten Vertreter ihrer Gruppe organischer Substanzen sind. Außerdem sollte untersucht werden, ob die para- beziehungsweise die ortho-Stellung zu unterschiedlich reversiblen Verhalten führt.

Das Doppelchinon AQ I besitzt durch seine aromatische Struktur eine höhere Redoxstabilität als das einfache Chinon BQ.

5.1 Synthese der Anthracenderivate

Anhand von AQ I und AQ II sollte untersucht werden, ob die vermehrte Anzahl funktioneller Chlorgruppen positive Auswirkungen auf die Eigenschaften als Kathodenmaterial hat. Da AQ I und AQ II nicht käuflich erworben werden konnten, mussten sie aus dem Grundstoff 1,4-Dihydroxyanthracen-9,10-dion synthetisiert werden^{[53],[54]}.

In der folgenden Abbildung 5-3 werden die Grundstrukturen der Anthracenderivate dargestellt.

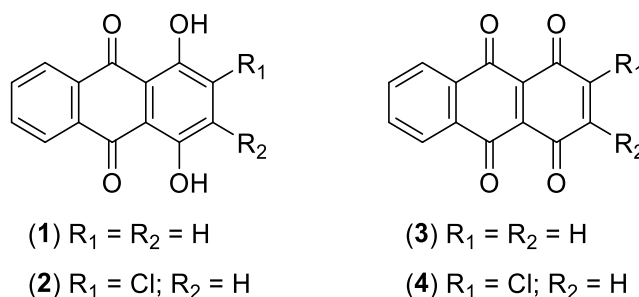


Abbildung 5-3: Anthracenderivate mit den jeweiligen Substituenten

- Synthese von Anthracen-1,4,9,10-tetraon (3)

Eine Mischung aus 1,4-Dihydroxyanthracen-9,10-dion (1) (31,90 g, 0,133 mol, *Sigma Aldrich* 97%) und Blei(IV)acetat (98,40 g, 0,200 mol, *TCI* >96%) wurde in 85 mL Essigsäure (*Roth*, rotipuran 100%) für 30 min mit einem Mörser verrieben. Danach wurde das braune Präzipitat abfiltriert, mit verdünnter Essigsäure und destilliertem Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet (26,60 g, 84%).

Nach dem Trocknen wurde das Produkt in 400 mL Nitrobenzol (*Sigma Aldrich*, >98 %) gelöst, für 2 h bei 70 °C gerührt und über einen Celite-Filter gegeben. Das Filtrat wurde bei 90 °C mittels eines Rotationsverdampfers eingengt, bis sich erste Kristalle in der Lösung bildeten. Anschließend wurde die eingengte Fraktion abgekühlt und die Kristalle abfiltriert, mit Diethylether (*VWR Chemicals*, 100 %) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Anthracen-1,4,9,10-tetranon (**4**) betrug 18,20 g, 58 %.

- Synthese von 2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion (**2**)

Vom frisch hergestellten Dichinon (**3**) wurden 4,00 g in 50 mL Eisessig (*Roth*, rotipuran 100 %) und 50 mL konzentrierte Salzsäure (*VWR*, 37 %) gegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung vorsichtig in 250 mL Eiswasser gegossen und ausgefällt. Abschließend wurde das Produkt filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet (3,80 g, 83 %).

- Synthese von 2-Chlor-anthracene-1,4,9,10-tetraon (**4**)

Es wurden 0,60 g Chinon (**2**) und 5,20 g Lithiumacetat (*Sigma Aldrich*, 99 %) in 25 mL Eisessig (*Roth*, rotipuran 100 %) gelöst. Die Mischung wurde solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die Rotfärbung verschwand (ca. 1 h). Anschließend wurde das Produkt filtriert, mit Diethylether (*VWR Chemicals*, 100 %) gewaschen und in Nitrobenzol (*Sigma Aldrich*, >98 %) umkristallisiert (0,5 g, 84 %).

5.2 Reduktion des 4-Chlorocatechol zu 4-Chlorbrenzcatechin

Es wurde 1,00 g des 4-Chlorocatechols (*TCI*, >98 %) in 50 mL Eisessig (*Roth*, rotipuran 100 %) und 50 mL konzentrierte Salzsäure (*VWR*, 37 %) gegeben und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung vorsichtig in 250 mL Eiswasser gegossen und ausgefällt. Zum Schluss wurde das Produkt filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet (0,4 g, 83 %).

5.3 Modifizierung von Lignin mittels Aluminiumchlorid

Eine Mischung aus 30 g Lignin (*TCI Alkeline*) mit 9,00 g Aluminiumchlorid (*Sigma Aldrich*, 99,9 %) und 9,60 g Kaliumiodid (*Sigma Aldrich*, >98 %), wurde in 200 mL trockenes Dichlormethan gegeben und unter Reflux 5 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 100 mL destilliertes Wasser zu der Mischung gegeben, um das überschüssige Aluminiumchlorid abreagieren zu lassen. Die Mischung wurde filtriert und der Rückstand mit Aceton und destilliertem Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde abschließend bei 100 °C getrocknet, im Mörser fein gemahlen und gesiebt.

5.4 Substitution der chinoiden Systeme am Lignin

Die Substitutionsreaktionen wurden mit Hilfe eines Mikrowellenherdes „Synthos 3000 Microwave Reaction System“ der Anton Paar GmbH durchgeführt. Die Einwaagen der jeweiligen Synthesen sind in der folgenden Tabelle 5-1 aufgeführt:

Tabelle 5-1: Einwaagen der Proben für die Mikrowellensynthese

Lignin	Ein- waage	Chinon	Einwaage
TCI Lignin Alkeline	1,00 g	2-Chlor-1,4-benzochinon (Sigma Aldrich, 85 %)	0,15 g
TCI Alkeline mod. mit AlCl ₃	1,00 g	2-Chlor-1,4-benzochinon (Sigma Aldrich, 85 %)	0,15 g
TCI Alkeline mod. mit AlCl ₃	1,00 g	4-Brenzcatechin	0,15 g
TCI Alkeline mod. mit AlCl ₃	1,00 g	2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion	0,29 g
TCI Alkeline mod. mit AlCl ₃	1,00 g	2-Chloranthracen-1,4,9,10-tetraon	0,32 g

Das Chinon wurde zusammen mit dem Lignin und 0,14 g Kaliumcarbonat (Sigma Aldrich, >99,5 %) in Reaktionsgefäße überführt und mit 50 mL Dimethylformamid (*Fischer BioReagents*, 99,5 %) aufgefüllt. Anschließend wurden die Reaktionsgefäße in die Mikrowelle gestellt. Das Programm wurde folgendermaßen eingestellt: Leistung 300 W, Rührer AN, 10 min Aufheizphase auf 150 °C, halten der Temperatur für 60 min bei 150 °C, 30 min Abkühlphase. Die Proben wurden zusammengeführt und in einem Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zum Schluss wurde das Produkt mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 80 °C im Ofen über Nacht getrocknet.

6 Messmethoden

6.1 Strukturcharakterisierungen

6.1.1 Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie

Die IR-Messungen wurden am Institut für Partikeltechnik durch R. Severin durchgeführt. Die Elementaranalysen erfolgten nach dem Verfahren der CHNS-Analytik am Institut für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe Tamm durch Dr. V. Tamm. Beide Institute gehören zur Technischen Universität Braunschweig.

Zur Bandenzuordnung der IR-Spektren wurden Daten aus der Monographie Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie^[55] herangezogen.

Der Sauerstoffanteil wurde nach Gleichung 6.1 wie folgt aus den Ergebnissen der Massenanteile⁵ der jeweiligen Elemente ermittelt.

$$\Omega(O) = \Omega(Probe) - \Omega(C) - \Omega(S) - \Omega(H) \quad \text{Gl. 6.1}$$

Dabei ist:

$\Omega(Probe)$	Massenanteil der gesamten Probe
$\Omega(O)$	Massenanteil von Sauerstoff
$\Omega(C)$	Massenanteil von Kohlenstoff
$\Omega(S)$	Massenanteil von Schwefel
$\Omega(H)$	Massenanteil von Wasserstoff

6.1.2 Bestimmung der OH-Kennzahlen

Das Verfahren zur Bestimmung der OH-Kennzahlen basiert auf einer indirekten Titration. Zunächst wird einer Ligninprobe ein Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Pyridin in einem Verhältnis von 1:3 zugesetzt und für 1 h erhitzt. Dabei reagiert je eine Hydroxygruppe mit einem Molekül Essigsäureanhydrid zur acetylierten Hydroxygruppe und einem Essigsäuremolekül. Anschließend werden durch Zugabe von Wasser die nicht verbrauchten Essigsäureanhydridmoleküle zu je zwei Essigsäuremoleküle umgesetzt. Die nachfolgende Bestimmung des Endpunktes erfolgt konduktometrisch oder mittels einer KOH-Lösung und einem Indikator.

⁵ Um Verwechslungen mit der für die Winkelfrequenz üblichen Bezeichnung ω zu vermeiden, wird in dieser Arbeit der Massenanteil mit Ω bezeichnet.

Zur Bestimmung des Blindwertes wird der oben beschriebene Vorgang erneut jedoch ohne Probe durchgeführt. Dabei wird jedes Essigsäureanhydridmolekül umgesetzt und dementsprechend bei der Titration mehr KOH-Lösung verbraucht. Aus der Differenz der verbrauchten KOH-Volumina wird die OHZ Bestimmt (s. Gl. 6.2).

6.1.2.1 Durchführung

Die Bestimmung der Hydroxylzahl (OHZ) erfolgte in Anlehnung an die DIN 53240-1 „Bestimmung der Hydroxylzahl – Teil1: Verfahren ohne Katalysator“^[56] und wurde wie folgt durchgeführt:

Zunächst wurden 0,200g der trockenen Probe auf die vierte Nachkommastelle genau eingewogen und in einen trockenen 50 mL Erlenmeyer-Kolben überführt. Anschließend wurde die Probe mit 5 mL Essigsäureanhydrit (*Sigma Aldrich*, >99%) Pyridin (*Sigma Aldrich*, 99,8%)-Gemisch (im Verhältnis 1:3) versetzt. Das Gemisch wurde 1 h unter Rückfluss am Sieden gehalten.

Danach wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch den Kühler wurden 2 mL dest. Wasser hinzugegeben und das Gemisch noch einmal für 10 min erhitzt. Nach erneutem Abkühlen wurde die kondensierte Flüssigkeit im Kühler mit dest. Wasser abgespült. Das Gemisch wurde in ein Becherglas überführt und das Volumen mit dest. Wasser auf 150 mL aufgefüllt.

Auf Grund der starken Braunfärbung der Lösung erfolgte die Bestimmung des Endpunktes über eine konduktometrische Titration mit einer 0,5 molaren Kalilauge (Roth). Nach jedem Zusatz der KOH-Lösung wurde der Widerstand gemessen und notiert.

Zur Bestimmung des Blindwertes wurde der Vorgang wiederholt, jedoch ohne Probe. Die Bestimmungen wurden für jede Probe zweimal wiederholt.

Da der Äquivalenzpunkt in der Regel nicht mit einem Messpunkt zusammenfällt, muss er graphisch aus der Titrationskurve als Schnittpunkt zweier durch die Messpunkte gelegten Geraden extrapoliert werden (s. Abb. 6-1).

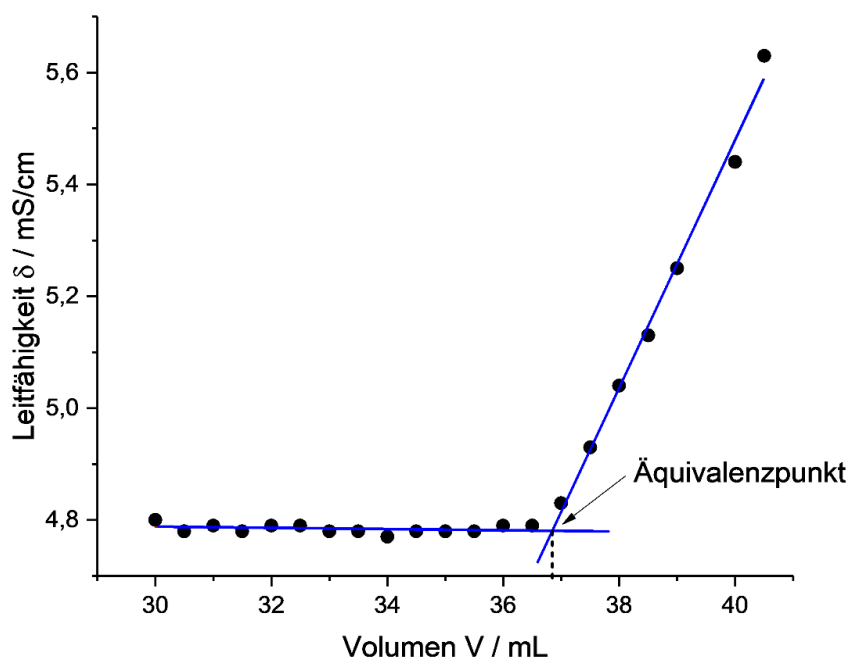


Abbildung 6-1: Beispiel einer Titrationskurve zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes.

Zur Bestimmung der OHZ werden die Volumina der graphisch ermittelten Äquivalenzpunkte in folgende Formel eingesetzt:

$$OHZ = \frac{(b - a) * F}{m} + SZ \quad \text{Gl. 6.2}$$

Dabei sind:

- a Verbrauch an Lauge bei der Titration der Probe [mL]
- b der Verbrauch der Lauge bei der Titration der Blindprobe [mL]
- m Einwaage der Probe [g]
- Fa ein Faktor zur Umrechnung von mL Lauge in mg KOH/g

(Fa = 28,5 für eine Konzentration der Lauge von $c(\text{KOH})=0,5 \text{ mol/L}$)

Die Säurezahl der Proben wird normalerweise durch eine einfache Säure-Base-Titration mit Kalilauge ermittelt. Im vorliegenden Fall waren die Säurezahlen jedoch so klein, dass sie nicht gemessen werden konnten.

6.1.3 $^1\text{H-NMR}$

Für die Messung der NMR-Spektren wurden die Proben bei 80°C im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Anschließend wurden jeweils 1,00 g einer Probe mit 20 mL DMSO (Roth, 99%) in einen Mörtel für 20 min gemahlen. Die Lösung wurde mittels eines Spritzenfilters ($0,5 \mu\text{m}$ Porengröße) gefiltert und unter Hochvakuum getrocknet. Abschließend wurden ca 20 mg in 1,6 mL DMSO- d_6 (Deutero GmbH, 99,5%) gelöst und in ein NMR-Röhrchen gegeben. Die Messung erfolgte am Institut für Organische Chemie in der spektroskopischen Abteilung, NMR-Spektroskopie, Dr. K. Ibrom.

6.2 Versuchszellenaufbau

6.2.1 Elektrodenpräparation

Zur Fertigung der Elektroden wurden 7,60 g Lignin mit 1,30 g Carbon Black in 40 mL dest. Wasser gegeben und für 2 h mittels einer Dissolverscheibe gemischt. Anschließend wurde die Mischung in einem Ofen bei 90 °C getrocknet. Die getrocknete Probe wurde zusammen mit 1,10 g Natriumhydrogencarbonat (*Sigma Aldrich*, >99,5 %) in einen Mörser gegeben und fein gemahlen. Danach wurden 80 mg der Mischung mittels einer Handpresse mit 1,5 bar auf eine Aluminiumfolie mit einem Durchmesser von 12 mm (1,13 cm²) gepresst. Abschließend wurden die gepressten Elektroden bei 90 °C für 12 h in einem Ofen unter Vakuum erhitzt, wobei das Natriumhydrogencarbonat sich unter Abspaltung von Wasser zu Kohlenstoffdioxid und Natriumcarbonat zersetzt und eine poröse Struktur zurückbleibt⁶.

6.2.2 Zellfertigung

Alle hier beschriebenen Vorgänge wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox (*MBraun*) durchgeführt. Der Wassergehalt der Atmosphäre lag unter 0,1 ppm.

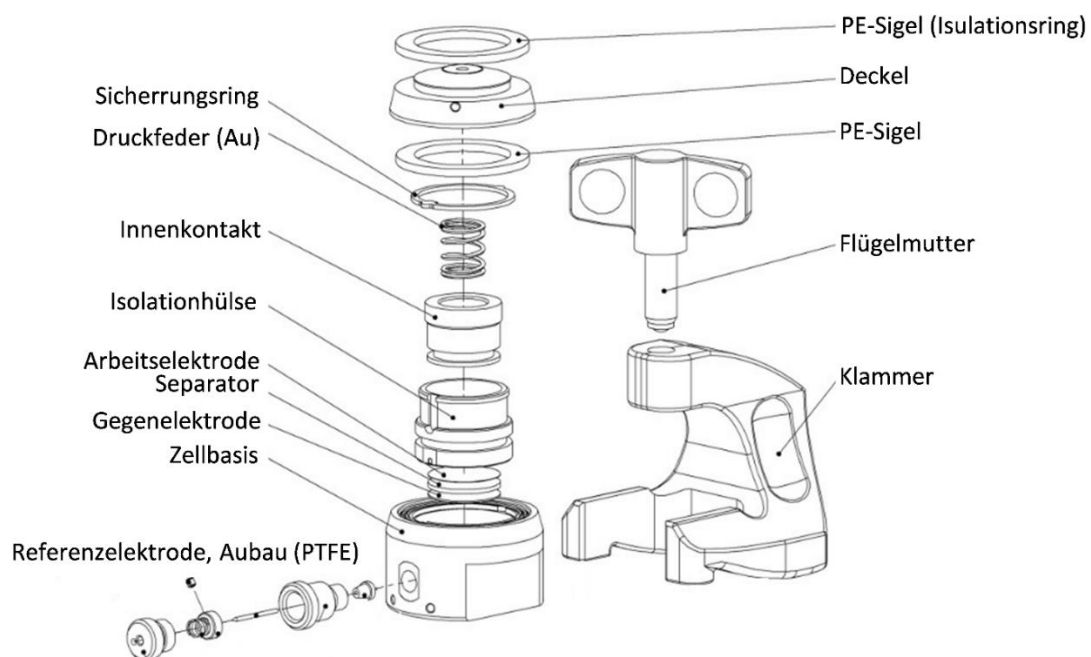


Abbildung 6-2: Schematischer Aufbau einer ECC-Ref-Zelle^[57].

⁶ Dies ist ein selbst entwickeltes Verfahren.

Die gepressten Ligninelektroden wurden im Ofen unter Vakuum getrocknet und anschließend gewogen. Der Zusammenbau der ECC-Ref Zelle von *EL-Cell* erfolgte gemäß der Abbildung 6-2. Der verwendete Elektrolyt war eine Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC), im Mischungsverhältnis von 3:7, sowie dem Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) mit einer Stoffmengenkonzentration von 1,0 mol/L. Für den Separator wurde das Fabrikat von „Cellguard“ verwendet. Dabei handelt es sich um eine dreilagige Polypropylen-Polyethylen-Polypropylen-Membran.

Für diese Arbeit wurden ausschließlich Halbzellen benötigt, deshalb wurden die Anweisungen des Handbuches für den Zusammenbau der Zellen wie folgt modifiziert:

- Die Ligninelektrode wurde in die Position der Gegenelektrode eingelegt und für die anschließende Messung als Arbeitselektrode angeschlossen.
- Als Gegenelektrode kam eine Lithiumfolie (Durchmesser 12 mm) zum Einsatz.
- Es wurden 500 µL des oben beschriebenen Elektrolyten hinzugegeben.

6.3 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Die cyclovoltammetrischen und elektrochemischen Impedanz-Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Multikanalpotentiostaten vom Typ *VMP3* der Firma *BIO-LOGIC SAS*, Frankreich durchgeführt. Die Steuerung des Potentiostaten erfolgte über die zugehörige Software *EC LAB V 10.39* desselben Herstellers. Für die galvanostatische Zyklierungen kam ein Multikanalpotentiostaten vom Typ *Cell Test System* (CTS) der Firma *BaSyTec*, Deutschland zum Einsatz, gesteuert über die zugehörige Software *BaSyTest* des selbigen Herstellers. Zur Gewährleistung konstanter Umgebungstemperaturen während der elektrochemischen Messungen, erfolgten alle beschriebenen Messungen in einem Peltier-Kühlbrutschrank *IPP1100* der Firma *Memmert*, Deutschland.

6.3.1 Vorbereitung der Testzellen

Die elektrochemischen Untersuchungen an den Testzellen wurden bei konstanter Temperatur von 20°C durchgeführt. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Testzelle so wie das vollständige Durchdringen des Elektrolyten in die Elektrode zu gewährleisten, wurde vor jeder Untersuchung eine Wartephase von 10 h eingehalten.

6.3.2 Lade- / Entlade-Zyklus (LE-Zyklus)

Das Laden und Entladen erfolgte nach einem galvanostatischen Verfahren. Dabei galten definierte Zellspannungen als Abbruchkriterien nämlich beim Entladen 1 V und beim Laden 3 V. Für den Lade- / Entladestrom wurden 40 µA gewählt. Das Potentialfenster von 1 – 3 V entspricht dem Arbeitsbereich eines Großteils der heutigen elektrischen Geräte und erlaubt einen einfachen Vergleich mit Literaturdaten.

6.3.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Auch die Messung des Cyclovoltammogramms erfolgte in einem Potentialfenster von 1–3 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s und dem Startpotential 3 V.

Um den Einfluss des LE-Zyklrierens auf das Elektrodenmaterial zu untersuchen, wurden vor und nach dem ersten LE-Zyklus und nach 20 LE-Zyklen jeweils 3 Cyclovoltammogramme aufgenommen. Nach der Aufnahme der der Cyclovoltammogramme wurde eine Wartezeit von 2 h eingelegt.

6.3.4 Langzeitscans

Für die Langzeitscans wurden die Zellen insgesamt 100 LE-Zyklen unterzogen.

6.3.5 EIS-Messungen

Die Impedanzspektroskopie erfolgte bei einer konstanten Temperatur von 20 °C. Die Messung wurde mit galvanostatischer Anregung (Galvanostatische Elektrochemische Impedanzspektroskopie, GEIS) durchgeführt. Bei der GEIS wird als Eingangssignal ein Wechselstrom mit konstanter Amplitude und wechselnder Frequenz vorgegeben, als Antwortsignal des Systems wird ebenfalls eine Wechselspannung gemessen. Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 100 mHz. und mit Amplituden von 40 und 80 μ A aufgenommen. Die Messpunktdichte lag bei fünf Messpunkten pro Dekade mit einer fünfmaligen Wiederholung. Nach jeder EIS-Messung wurde das Offenpotential (oder open circuit voltage, kurz OCV) der Zelle über eine Zeit von 10 h gemessen, nur zwischen der dritten und der vierten Messung wurde das OCV über 24 h erfasst.

7 Resultate I: Strukturelle Untersuchungen der Proben

Eine Teilaufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung, ob Lignin in seiner reinen oder in modifizierter Form als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Zellen eingesetzt werden kann. Für diesen Zweck war es notwendig, chemische Modifikationen des Lignins zu synthetisieren und durch Strukturuntersuchungen festzustellen, inwiefern sich die gewünschten Produkte gebildet haben. Hierzu wurden Infrarotspektroskopie (IR), Elementaranalysen (EA), OH-Zahl-Bestimmung und ^1H -NMR-Spektroskopie eingesetzt.

IR-Spektroskopie liefert Spektren, aus deren Banden Rückschlüsse auf die Art der vorhandenen funktionellen Gruppen gezogen werden können. Die für Lignin charakteristischen Banden sind auf die Struktur der Monolignole zurückzuführen. Proben, bei denen diese Banden fehlen, wären für die weitere Verwendung ungeeignet.

In den Ergebnissen der Elementaranalyse sollten durch die Modifikation nur kleine Veränderungen der Massenanteile der Elemente auftreten. Unter der Annahme, dass die Koppelung der Chinone vollständig umgesetzt wird, ist eine Erhöhung der Massenanteile des Kohlenstoffs und eine Verringerung der Sauerstoffanteile zu erwarten. Dabei sollte die Änderungen 3 % nicht überschreiten.

Anhand der Ergebnisse aus den OH-Zahlen-Messungen sollte untersucht werden, ob eine Korrelation zwischen der Anzahl der Hydroxygruppen und den später gemessenen Kapazitäten besteht.

Charakteristische Banden in den ^1H -NMR-Spektren geben Aufschluss darüber, ob die Kopplung der Chinone in den Proben erfolgte.

Tabelle 7-1 gibt eine Zusammenstellung der verwendeten Proben. Darin sind die Probenbezeichnungen und die Materialien, die zur Synthese verwendet wurden, aufgeführt.

Tabelle 7-1: Zuordnung der Probenamen.

Proben Name	Ausgangsmaterial	Modifiziert mit
TCI	Lignin Alkeline	-
T-BQ	Lignin Alkeline	2-Chloro-1,4-dihydroxybenzol
T-A	Lignin Alkeline	Aluminiumchlorid
T-A-BQ	Probe T-A	2-Chloro-1,4-dihydroxybenzol
T-A-CA	Probe T-A	2-Chlorobrenzchatechin
T-A-AQ I	Probe T-A	2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion
T-A-AQ II	Probe T-A	2-Chloranthracen-1,4,9,10-tetraon

7.1 Infrarotspektroskopie

In der folgenden Abbildung 7-1 sind die IR-Spektren der Proben dargestellt. Es wurde jeweils die Absorption gegen die Wellenzahl aufgetragen. Zur besseren Übersicht sind die Spektren übereinander angeordnet und wichtige Banden markiert.

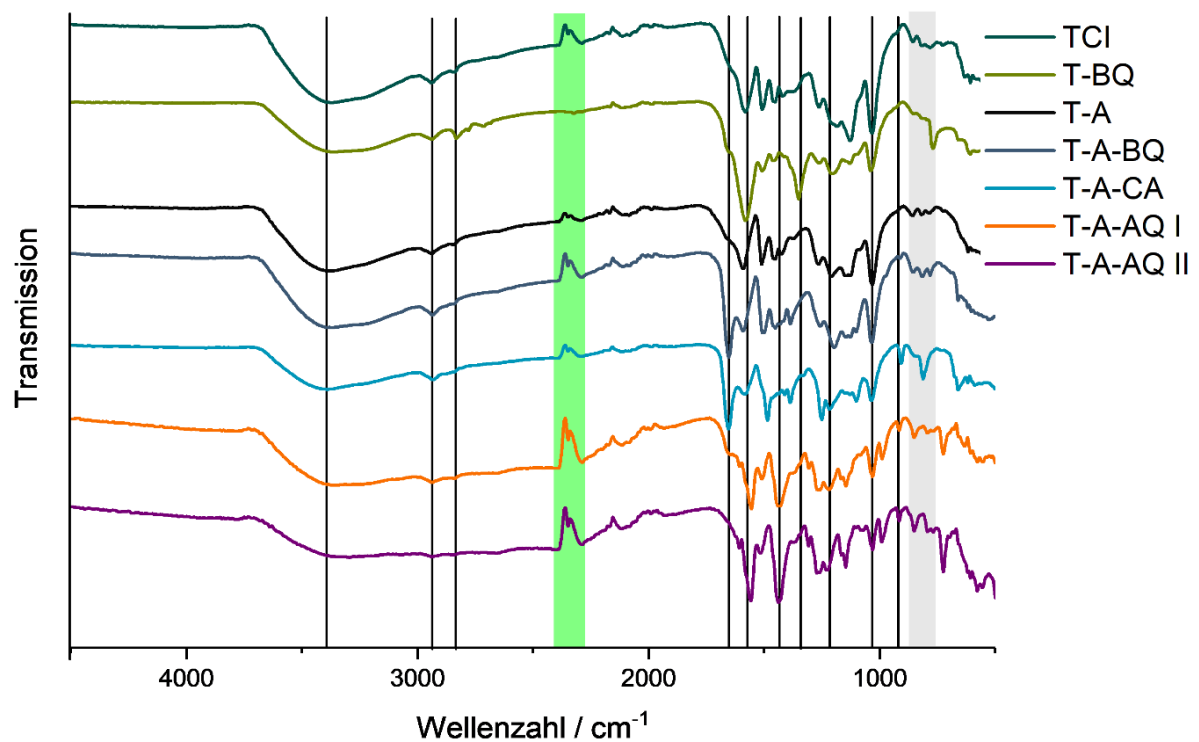


Abbildung 7-1: IR-Spektren der Proben.

Die Spektren zeigen alle typischen Banden von Lignin. Ihre Zuordnung ist aus der Tabelle 7-2 zu entnehmen. Im grau hinterlegten Bereich der Abbildung 7-1 finden sich die aromatischen -C-H out-of-plane Deformationsschwingung der Sinapyl- und Coniferyl-Einheiten. Die grün hinterlegte Bande um 2350 cm⁻¹ ist der Valenzschwingung des Kohlenstoffdioxids zugeordnet⁷. Diese Ergebnisse stehen mit den Erwartungen im Einklang und zeigen, dass die Proben für weitere Untersuchungen verwendbar sind.

⁷ Es ist zu erkennen, dass die Transmission in diesem Spektralbereich stark zunimmt, was durch die kontaminierte Luft in der leeren Messkammer während der Messung zu erklären ist.

Tabelle 7-2: Bandenzuordnung der IR-Spektren^[55].

Maximum [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung	Vibration
3384	OH-Streckschwingung	st O-H
2949	CH-Streckschwingungen in –CH ₂ und –CH ₃	st C-H
2937		
ca. 2350	Valenzschwingung CO ₂ in der Testkammer	O=C=O
1647	Streckschwingungen in C=O	st C=O
ca. 1554	aromatische Skelettschwingung (S>C)	st C-C
1429	Asymmetrische Deformationsschwingung –CH ₂ und –CH ₃	δ _{asymmetric} C-H
1350	symmetrischen Deformationsschwingungen an aliphatischen –C-H ₃	
1211	C-C, C-O und C=O Streckschwingung (C)	st C-C, C-O, C=O
1029	-C-H aromatische in-plane Deformationsschwingung (C>S)	δ _{ip} Ar C-H
908	-CH aromatische out-of-plane Deformationsschwingung	δ _{op} C-H

7.2 Elementaranalyse

Abbildung 7-2 zeigt die Resultate der Elementaranalysen, die mit dem CHNS-Verfahren (siehe Kapitel 6.1.1) bestimmt wurden, nach Proben zusammengefasst. Aufgetragen sind die jeweiligen Massenanteile der Elemente Kohlenstoff C, Wasserstoff H, Schwefel S und Sauerstoff O. Der Sauerstoffgehalt wurde nach Gleichung 6.1 ermittelt. Zum Vergleich sind auch Literaturwerte^[58] von Buchenlignin in seiner elementaren Zusammensetzung aufgeführt.

In den Tabellen 7-3 bis 7-5 sind die exakten Zahlen zusammengefasst. Zur Beurteilung der Ergebnisse wurde die Änderung der Massenanteile bei einer vollständigen Kopplung der eingesetzten Chinone an den jeweiligen Basisligninen TCI und T-A berechnet (Theoretisch).

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse geht hervor, dass sich nur bei den Elementen C und O die Anteile deutlich ändern. Die Anteile von S und H ändern sich dagegen nur geringfügig. Schwefel behält bei allen Proben einen Anteil von etwa 2 %, abgesehen bei der Probe T-A, dort steigt er auf 3 %.

Vergleicht man nun die Ergebnisse des Ausgangsmaterials TCI mit den daraus entstandenen Proben T-BQ und T-A, so ist eine deutliche Veränderung der Elementanteile von C und O zu erkennen. Im Fall der Probe T-BQ steigt der O Anteil und der C Anteil sinkt im Gegenzug. Beim H Anteil ist eine leichte Senkung zu erkennen. Bei der Probe T-A ist die Änderung nicht ganz so drastisch.

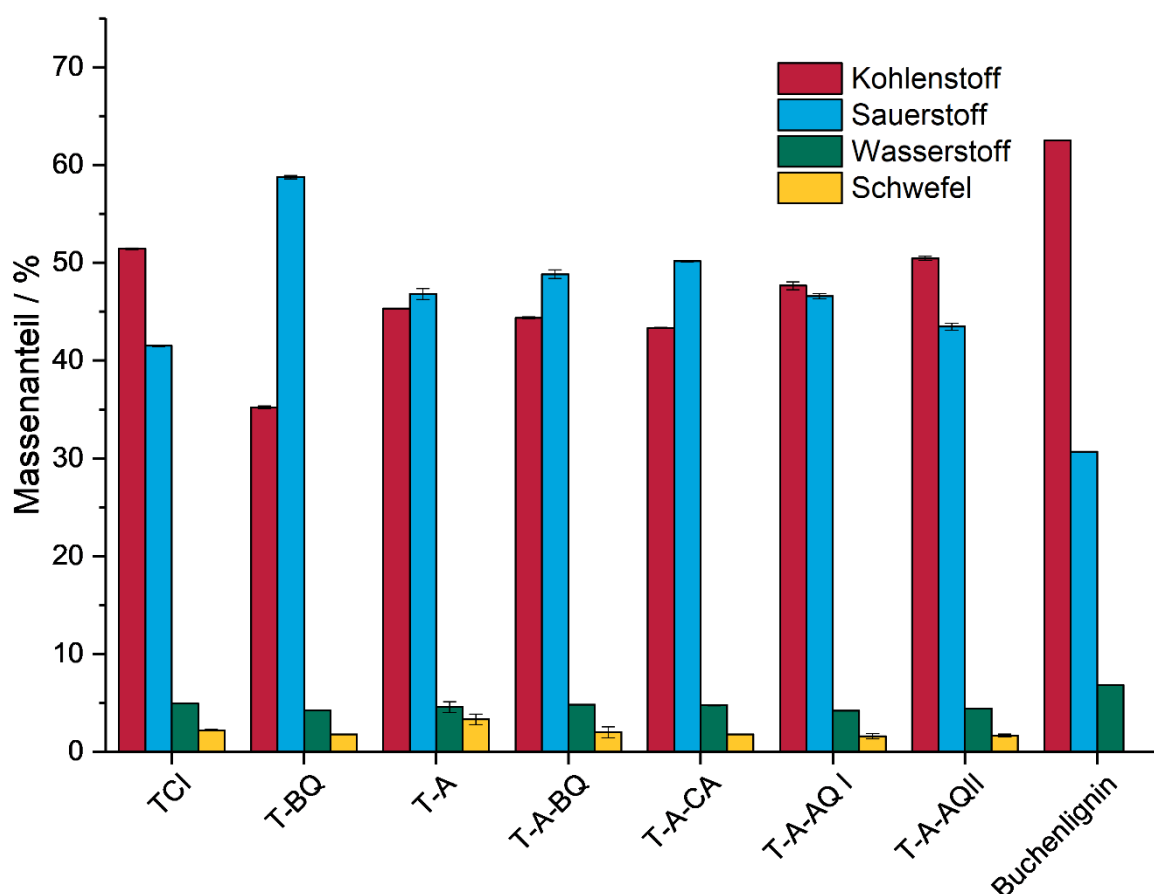


Abbildung 7-2: Ergebnisse der Elementaranalyse.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Probe T-A mit den daraus synthetisierten Proben T-A-BQ, T-A-CA, T-A-AQ I und T-A-AQ II zeigt, dass die Veränderungen eher gering sind. So steigen bei den Proben T-A-BQ, T-A-CA die O-Anteile nur leicht an während die C-Anteile bei gleichbleibenden H-Anteilen leicht sinken. Im Falle der Probe T-A-AQ I bleiben die O und H-Anteile konstant aber der C Anteil steigt leicht, wohingegen der S-Anteil etwas sinkt. Hingegen zeigt die Probe T-A-AQ II eine Senkung des O-Anteils verbunden mit einer Erhöhung des C-Anteils.

Tabelle 7-3: Vergleich der Massenanteile der Proben TCI, T-A, T-BQ mit $T-BQ_{theor}$.

Probe	Herkunft der Daten	C (%)	O (%)	H (%)	S (%)
TCI	Messung	51,44	41,51	4,92	2,12
T-A	Messung	45,32	46,81	4,55	3,31
T-BQ	Messung	35,22	58,769	4,23	1,77
$T-BQ_{theor}$	Berechnung	54,21	38,27	5,3	2,19

Aus Tabelle 7-3 geht hervor, dass die Modifikation des Ausgangsmaterials TCI mit Aluminiumchlorid zu T-A wie erwartet die Reduzierung des C-Anteils und die verbundene Erhöhung des O-Anteils zeigt.

Deutliche Unterschiede treten hingegen beim Vergleich von TCI mit $T-BQ_{\text{theor}}$ auf. Hier hätten die C- und H-Anteile etwas größer und der O-Anteil leicht kleiner ausfallen müssen. Die Messwerte weisen allerdings genau das entgegengesetzte Verhalten auf: deutlich reduzierte C- und H-Anteile und ein erheblich vergrößerter O-Anteil.

Tabelle 7-4: Vergleich der Massenanteile der Proben T-A, T-A-BQ, T-A-CA sowie $T-A-BQ_{\text{theor}}$ und $T-A-CA_{\text{theor}}$.

Probe	Herkunft der Daten	C (%)	O (%)	H (%)	S (%)
T-A	Messung	45,32	46,81	4,55	3,31
T-A-BQ	Messung	44,37	48,83	4,80	1,99
$T-A-BQ_{\text{theor}}$	Berechnung	47,65	45,24	4,11	2,98
T-A-CA	Messung	43,34	50,15	4,75	1,75
$T-A-CA_{\text{theor}}$	Berechnung	47,47	45,07	4,47	2,97

In den Ergebnissen der Elementaranalyse der Proben T-A-BQ, T-A-CA, T-A-AQ I und T-A-AQ II sind Abweichungen der gemessenen Werte von den berechneten Proben zu beobachten. Bei allen Proben fallen, im Gegensatz zu den berechneten Größen, die C-Anteile um bis zu 3 % geringer und bei den O-Anteilen um bis zu 3 % höher aus. Auch hier ist zu vermuten, dass unerwünschte Nebenreaktionen stattfanden, aber durch das schon modifizierte Ausgangsmaterial T-A geringere Auswirkungen zeigen⁸.

Tabelle 7-5: Vergleich der Massenanteile der Proben T-A, T-A-AQ I, T-A-AQ II sowie $T-A-AQ I_{\text{theor}}$ und $T-A-AQ II_{\text{theor}}$.

Probe	Herkunft der Daten	C (%)	O (%)	H (%)	S (%)
T-A	Messung	45,32	46,81	4,55	3,31
T-A-AQ I	Messung	47,65	46,58	4,18	1,57
$T-A-AQ I_{\text{theor}}$	Berechnung	48,95	41,62	3,95	2,57
T-A-AQ II	Messung	50,45	43,46	4,43	1,65
$T-A-AQ II_{\text{theor}}$	Berechnung	50,37	42,82	4,15	2,65

⁸ Da in der folgenden Untersuchung ebenfalls Hinweise auf Nebenreaktionen auftreten, wird die Diskussion darüber im Kapitel 7.5 geführt.)

7.3 Hydroxy-Zahl-Bestimmung

Aus der folgenden Tabelle 7-4 können die Ergebnisse der OH-Zahl-Bestimmung entnommen werden. Zum einen ist der Verbrauch an Kaliumhydroxyd in mg (KOH) auf 1,000 g Substanz angegeben und zum anderen die daraus resultierende Stoffmenge an Hydroxylgruppen in mmol (OH), die in 1,000 g Substanz enthalten ist.

Tabelle 7-6: Ergebnisse der Hydroxyzahl-Bestimmungen.

Probenname	mg KOH/g	Anzahl der OH-Gruppen / mmol
TCI	324 ± 27	5,7 ± 0,4
T-BQ	421 ± 56	7,5 ± 0,8
T-A	416 ± 54	7,4 ± 0,7
T-A-BQ	337 ± 51	6,0 ± 0,7
T-A-CA	223 ± 70	3,9 ± 1,0
T-A-AQ I	368 ± 68	6,5 ± 0,9
T-A-AQ II	119 ± 10	2,1 ± 0,2

Die Proben T-A und T-BQ zeigen gegenüber ihrem Ausgangsmaterial TCI eine Steigerung der OH-Zahlen von 29 % bzw. 28 %. Hingegen ist bei den Proben T-A-BQ, T-A-CA, T-A-AQ I und T-A-AQ II gegenüber ihrem Ausgangsmaterial T-A eine Senkung der OH-Zahlen von 19 %, 46 %, 11 % und 71 % zu beobachten.

Wie aus Tabelle 7-5 entnommen werden kann, zeigt die Steigerung der OH-Zahlen bei der Probe T-A, dass die Etherspaltung die gewünschte Modifikation erzielte. Auch die Kopplung des 1,4-Dihydrobenzols am Lignin bewirkte eine deutliche Erhöhung der OH-Zahlen. Hingegen ist bei den Proben T-A-BQ, T-A-CA, T-A-AQ I und T-A-AQ II eine Senkung der OH-Zahlen zu erkennen. Abgesehen von der Probe T-A-AQ II war keine Reduktion der OH-Zahl zu erwarten, eigentlich eher eine Steigerung. Im Fall der Probe T-A-AQ II wurde zwar eine Senkung der OH-Zahlen erwartet, aber nicht so deutlich. Hier ist zu vermuten, dass neben allen Reaktionen unerwünschte Nebenreaktionen aufgetreten sind, die die OH-Zahlen deutlich beeinflusst haben⁹.

⁹ Siehe Fußnote auf der vorhergehenden Seite.

7.4 ^1H -NMR-Spektroskopie

Zur Überprüfung der Synthesen wurde für jede Probe ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Daraus wurden zunächst die wichtigsten Signale der Ligninstruktur nach Chen^[59] bestimmt und durch Simulation von Teilstrukturen untermauert. Anschließend wurden die für die Chinone typischen Signale zugeordnet. Die Signalzuordnung der Protonen im ^1H -NMR von Lignin ist in der Tabelle 7-7 zusammengefasst. Die Simulation der Spektren erfolgte durch das Programm *Chemdraw Pro* der Firma *PerkinElmer Informatics*.

Tabelle 7-7: Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ^[59,31].

Chemische Verschiebung [ppm]	Wasserstoffe in funktionellen Gruppen
10 – 9.5	Benzyliche Alkohole Ar - OH Wasserstoffe in α - Position zu CHO im Ar-CH=CH-CHO
7.6 – 6.7	Aromatische Wasserstoffe, ortho- und meta-Stellung zu Carbonylgruppen - C=O Aromatische Wasserstoffe, ortho- und meta-Stellung zu Hydroxylgruppen - C-OH
6.6 – 5.4	Wasserstoffe in β Position zu endständigen Alkoholen R-CH ₂ -OH Wasserstoff H _{α} in β -O-4 Strukturen Wasserstoff H _{α} in β -O-5 Strukturen Wasserstoff H _{α} in β -5 Strukturen
4.2 – 3.0	Wasserstoffe in γ Position zu endständigen Alkoholen R-CH ₂ -OH Wasserstoffe vom Methoxygruppen am Aromaten Ar-O-CH ₃ Wasserstoff H _{β} in β -O-4 Strukturen Wasserstoff H _{γ} in β -O-4 und β -O-5 Strukturen
3.0 – 1.6	Wasserstoffe in zyklischen Verbindungen und deren Substrukturen β - β -Bindung, α -Position, α - β -Bindung
2.5	Lösungsmittelpeak DMSO-d ₆
1.6 – 0.5	Wasserstoffe in aliphatischen Substrukturen -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - und -(CH ₂) ₂ -CH- Wasserstoffe in endständigen Methylgruppen -CH ₃

Zum besseren Verständnis sind in der Abbildung 7-3 einige Beispiele für Strukturelemente, in denen die Wasserstoffe hervorgehoben wurden, mit ihren entsprechenden chemischen Verschiebungen dargestellt.

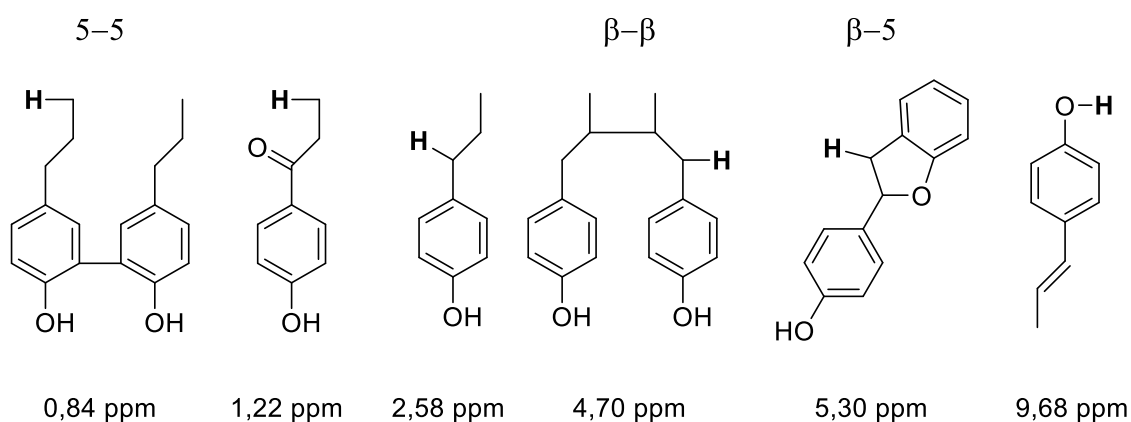


Abbildung 7-3: Strukturelemente von Lignin und ihren Zuordnung zu Protonensignalen in ^1H -NMR-Spektren^[60].

Anhand der Tabelle 7-7 lassen sich die ^1H -NMR-Spektren in drei Bereiche aufteilen^[59] (s. Abb 7-4). Im ersten Signalbereich von 13 bis 9 ppm (blau markiert) werden die Protonen der schwach abgeschirmten Gruppen detektiert. Diese sind z.B. in isolierten Hydroxyl-Gruppen an aromatischen Systemen oder in Aldehyd-Gruppen der substituierten Lignole zu finden. Der zweite Bereich von 9 bis 6,5 ppm (grün markiert) ist den Protonen in aromatischen Systemen zuzuordnen. Dabei verschieben sich die Signale je nach Substitutionsmuster und Art der Substituenten am Aromaten. Im Bereich von 6,5 bis 0,5 ppm (schwarz markiert) werden Signale aliphatischer Wasserstoffe detektiert, deren Signale je nach Substitutionsgrad und Substitutionsart verschoben werden. Dies sind z.B. Methyl-, Ethyl- Reste, Alkohole, α -Protonen zum Aldehydrest sowie Ethylen-Reste.

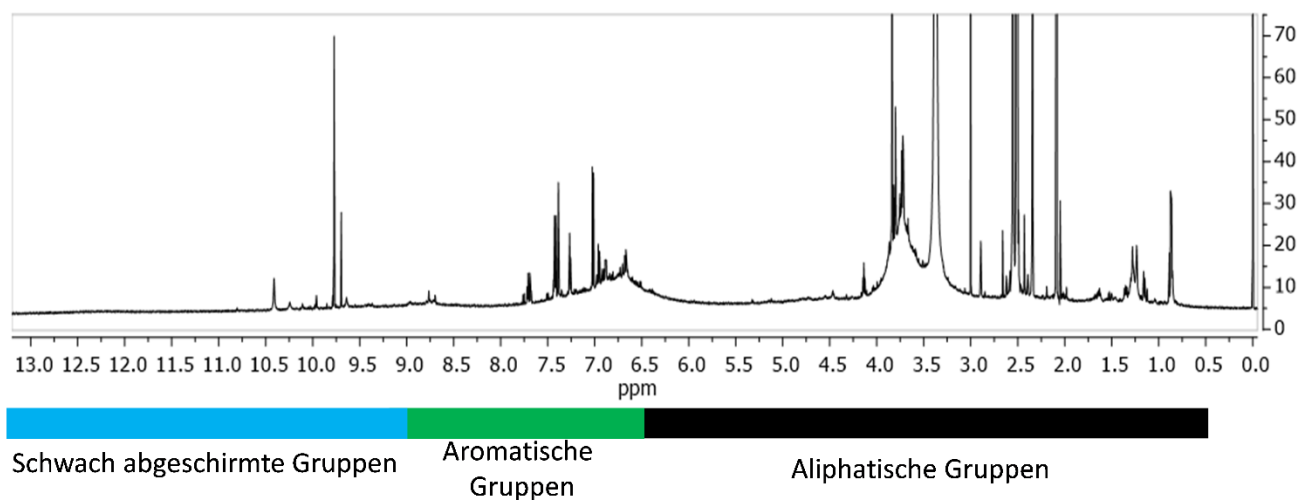


Abbildung 7-4: ^1H NMR-Spektrum aufgeteilt in drei wesentliche Bereiche nach^[59]. Das dargestellte ^1H -NMR-Spektrum wurde mit der Probe T-A gemessen.

Die gekoppelten Chinone sind durch ihre charakteristischen Signale in den Spektren zu erkennen. In Abbildung 7-5 werden die verwendeten Chinone Chloro-1,4-benzochinon, 2-Chlorobrenzchatechin, 2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion und 2-Chloranthracen-1,4,9,10-tetraon Reste dargestellt, die über eine Etherbindung mit dem Ligningerüst verbunden sind. Obendrein sind die zu erwartenden chemischen Verschiebungen für alle Wasserstoffe gekennzeichnet. Die vollständigen Datenblätter der Simulationen sind im Anhang (A3.1) zu finden.

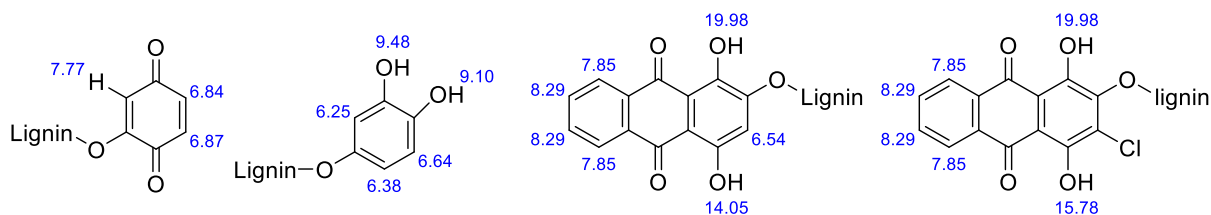


Abbildung 7-5: Untersuchte Chinone mit den jeweiligen simulierten chemischen Verschiebungen der Protonen. Die Zuordnung der jeweiligen Protonen und deren chemischen Verschiebungen erfolgte durch das Programm ChemDraw.

Der Versuch ein ¹H-NMR-Spektrum der Probe T-BQ zu messen lieferte kein brauchbares Ergebnis. Die Löslichkeit der Probe erwies sich in den gängigen Lösungsmitteln wie Aceton-d₆, DMSO-d₆ und Chloroform-d₁ als ungenügend. Somit konnte nicht ausreichend Probensubstanz in das Lösungsmittel gelangen, um ein adäquates Spektrum zu erhalten. Aus diesem Grunde wird in der restlichen Betrachtung die Probe T-BQ nicht berücksichtigt.

In den folgenden beiden Abschnitten werden nur noch die Ausschnitte der Spektren gezeigt, anhand deren die wesentlichen Unterschiede zwischen den synthetisierten Produkten zu den jeweiligen Ausgangsmaterialien analysiert und diskutiert werden. Hierfür wird zuerst die Eliminierungsreaktion betrachtet, in der die Probe T-A aus dem Material TCI synthetisiert wurde. Anschließend folgt die Analyse der Proben bei denen die Chinone gekoppelt wurden. Die vollständigen Spektren aller Proben sind im Anhang (A3.2) zu finden.

7.4.1 Analyse der Proben TCI und T-A

Zur Synthese des Produktes T-A wurde die Eliminierung der Ethergruppen gewählt. Um den Erfolg dieser Reaktion bestätigen zu können, werden die ^1H -NMR-Spektren in den Abbildungen übereinander gezeichnet, um die signifikanten Unterschiede zu verdeutlichen und analysieren zu können.

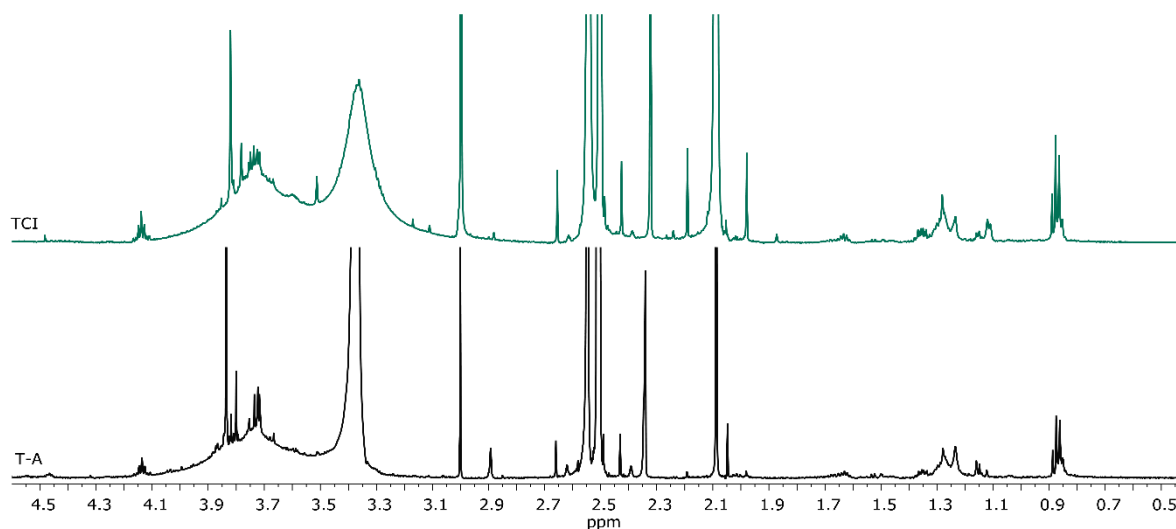


Abbildung 7-6: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Proben TCI und T-A im Bereich von 0,5 bis 4,5 ppm.

Abbildung 7-6 zeigt den Signalbereich von 0,5 bis 4,5 ppm. In diesem Bereich sind hauptsächlich die Protonen der aliphatischen Gruppen zu finden. Die Signale im Bereich von 2,2 bis 0,8 ppm stammen von den Protonen der H_γ in verschiedenen Strukturelementen. Hierzu gehören z.B. H_γ Protonen von Strukturen die nur einen Propylenrest aufweisen (4-O-5 und 5-5 Elemente) oder H_γ Protonen in ketonhaltigen Seitenketten. Das Signal bei 2,5 ppm ist der Lösungsmittelpeak für DMSO- d_6 . Der benachbarte Peak um 2,55 ppm wird durch die H_α Protonen der rein aliphatischen Seitenketten erzeugt. Zwischen 4,3 und 2,85 ppm sind mehrere Signale zu erkennen. Dieser Bereich wird in dieser Arbeit den Protonen der Methoxygruppen zugeordnet.

Abbildung 7-7 zeigt den Bereich von 11,0 bis 6,0 ppm. Hier treten die Signale der aromatischen und zum Teil der abgeschirmten Gruppen auf. Zwischen 8,0 und 6,0 ppm finden sich die Linien der aromatischen Protonen. Dieser Bereich kann den einzelnen aromatischen Strukturen der Monolignole zugeteilt werden. Die Protonen der aromatischen Struktur der Coniferylseinheit befinden sich jenseits von 7,0 ppm, die Protonen der Sinapyl-Einheiten liegen zwischen 6,4 und 6,6 ppm. Dazwischen befinden sich die Signale der Ringprotonen der p-Coumarylalkohole. Alle Linien oberhalb von 9,0 ppm werden den Protonen der aromatischen Alkohole und den Aldehydresten zugeordnet.

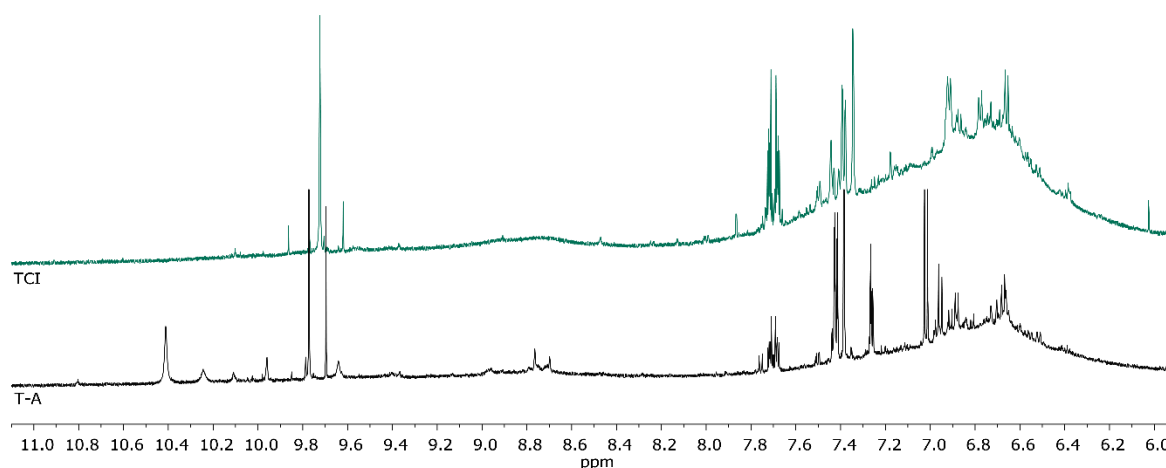


Abbildung 7-7: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Proben TCI und T-A im Bereich von 11,0 bis 6,0 ppm.

Ein Vergleich der Spektren in Abbildung 7-6 zeigt nur leichte Abweichungen, die für die Betrachtung in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt werden können. Beide Spektren weisen Peaks mit gleicher Signallage auf. Unterschiede sind nur in Höhe und Breite der Peaks auszumachen.

Dagegen werden in Abbildung 7-7 zwei signifikante Unterschiede deutlich. Zum einen ist im aromatischen Bereich bei 7,02 ppm bei der Probe T-A ein Dublett zu erkennen, das den Alkohol-Gruppen der Coniferylmonolignolen zugeordnet werden kann. Andererseits zeigt der Bereich von 10,8 bis 8,6 ppm eindeutig eine höhere Anzahl von substituierten aromatischen Alkoholen. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Spaltung von Ethern mittels Aluminiumchlorid strukturell zum gewünschten Produkt geführt hat.

7.4.2 Analyse der Ligninderivate

Abbildung 7-8 zeigt die Spektren der Proben T-A, T-A-BQ und T-A-CA im Bereich von 11,0 bis 7,6 ppm. Im direkten Vergleich der Spektren im gewählten Bereich können deutliche Unterschiede aufgezeigt werden. Bei der Probe T-A-BQ treten vier Peaks bei 9,48, 9,43, 9,38 und 9,18 ppm auf, die im Ausgangsmaterial nicht vorhanden sind (siehe Abbildung 7-8). Wie aus der Abbildung 7-5 hervorgeht, sollten in diesem Bereich keine Signale durch das gekoppelte *para* Chinon in Erscheinung treten. Es ist aber zu vermuten, dass es bei der Kopplungsreaktion zu einer Nebenreaktion kam, die zur Umwandlung des *para* Chinons in das Hydrochinon zu Folge hatte. Wie die Simulationsergebnisse im Anhang (A3.1.5) zeigen, lassen sich diese vier Signale den Protonen der Hydroxygruppen am 1,4-Dihydrobenzol zuordnen.

Im Spektrum der Probe T-A-CA ist nur ein Signal bei 9,77 ppm zu erkennen. Das Fehlen aller anderen Signale kann nur schwer erklärt werden. Es sind noch weitere Signale zu sehen, aber diese sind so schwach, dass sie dem Signalrauschen zugeordnet werden. Normalerweise müsste im Spektrum der Probe T-A-CA ein ähnliches Signalmuster auftreten. Die chemische Verschiebung der Protonen in den Hydroxylgruppen vom Brenzcatechin hätten nur leichte Abweichungen in den Signallagen verursacht (siehe Anhang A3.1.2).

Es steht zu vermuten, dass die Kopplung des Brenzcatechins nur ungenügend oder gar nicht umgesetzt wurde. Darüber hinaus scheint es während der Synthese zu Nebenreaktionen gekommen zu sein, die eine Senkung der benzyliischen Alkohole bewirkten.

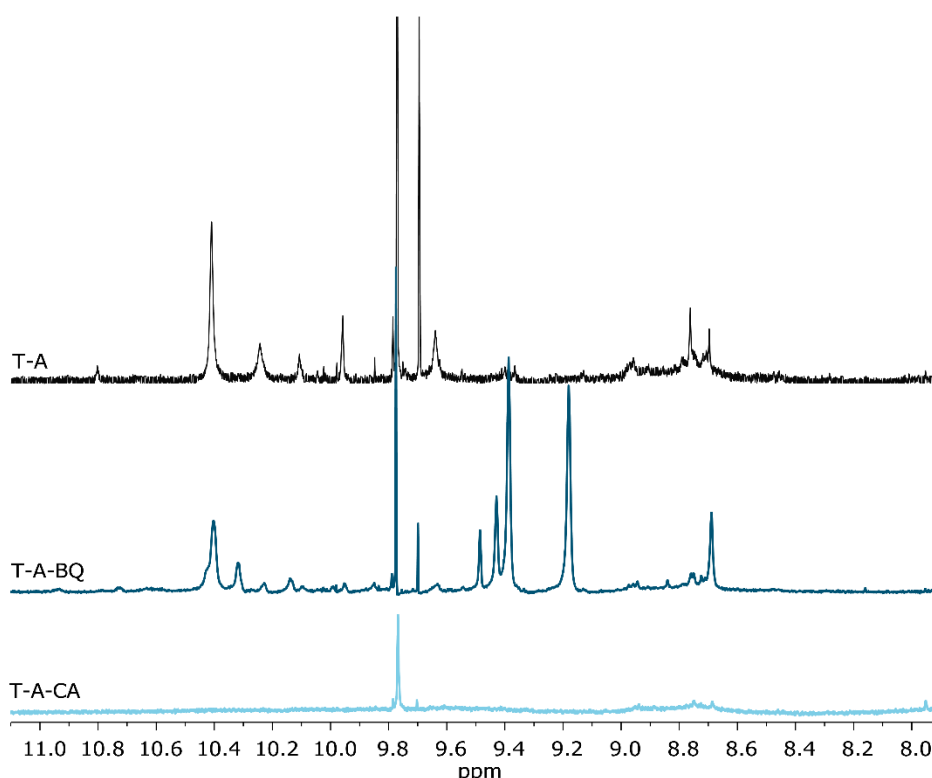


Abbildung 7-8: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Proben T-A, T-A-BQ und T-A-CQ.

Die Spektren der Proben T-A-AQ I und T-A-AQ II werden in der Abbildung 7-9 gezeigt. Sie sind in drei wesentliche Bereiche unterteilt, so dass die Unterschiede deutlich dargelegt und analysiert werden können.

Die Probe T-A-AQ I zeigt einen breitgezogenen Peak bei 12,72 ppm, einen kleinen Peak bei 9,77 ppm, zwei weitere breitgezogenen Peaks bei 8,3 und 8,0 ppm dazwischen ein Multiplett bei 8,19 ppm und ein Peak bei 6,04 ppm. T-A-AQ II hingegen zeigt einen scharfen Peak bei 12,7 ppm, zwei Multipletts bei 8,3 und 8,0 ppm sowie einen schwachen Peak bei 8,19 ppm und einen Peak bei 6,02 ppm.

Im Spektrum von T-A-AQ II sind die typischen Signale zu erkennen, wie sie vom Anthracen-1,4,8,10-tetraon zu erwarten sind^[61]. Das Multiplett bei 8,19 ppm ist den aromatischen Wasserstoffen zugeordnet. Die breiten Peaks sowie der scharfe Peak bei 6,04 ppm deuten auf eine Verunreinigung des vorhergehenden Produktes hin. Werden diese Peaks mit denen der Probe T-A-AQ I verglichen, ist deutlich zu erkennen, dass sie sich im nahezu identischen Signalbereich befinden. Damit kann gesagt werden, dass das Produkt 1-Chloranthracen-1,4,8,10-tetraon nicht korrekt gereinigt wurde. Die Signale der Probe T-A-AQ II stammen eindeutig von dem 1,4-Dihydroxyanthracen-9,10-dion.

Die Multipletts rühren von den aromatischen Protonen her, das Singulett um 12,7 ppm ist den Protonen der Hydroxygruppen zugeordnet, den Peak um 6,02 ppm erzeugen die direkt zur Etherbrücke benachbarten Protonen.

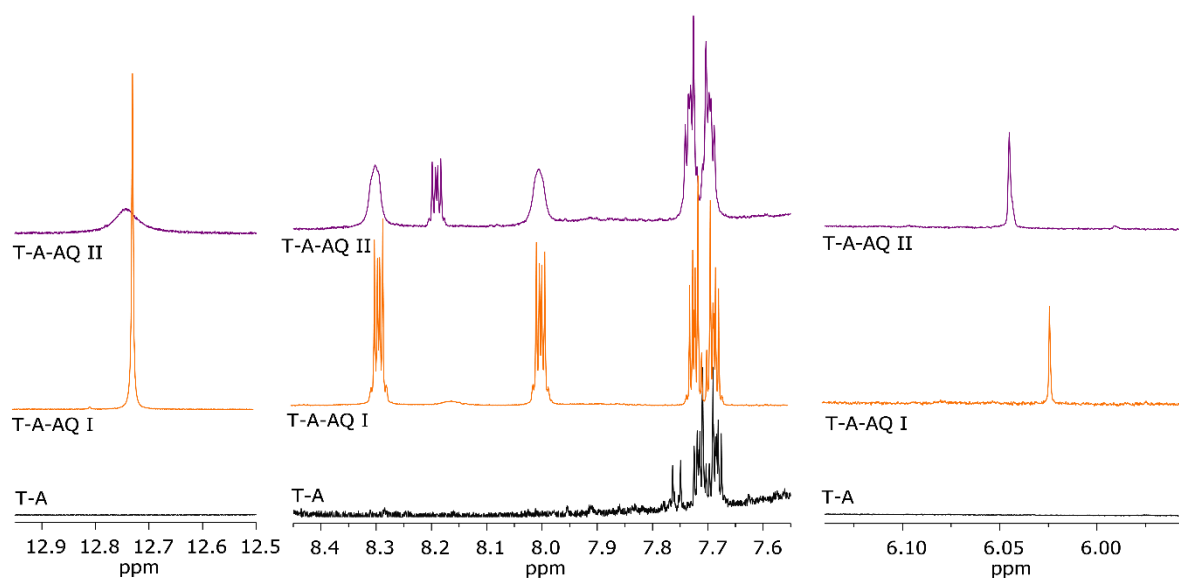


Abbildung 7-9: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Proben T-A, T-A-AQ I und T-A-AQ II

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kopplung der Chinone AQ I und AQ II am Ligningerüst bei den Proben T-A-AQ I und T-AAQ II erfolgreich stattfand. In den Spektren der Proben T-A-BQ und T-A-CA sind keine Hinweise für die Kopplung zu finden. Die Signale im aromatischen Bereich können nicht von den Signalen des Ausgangsmaterials T-A unterschieden werden. Des Weiteren ist zu vermuten, dass es bei der Synthese des Produktes T-A-CA zu Nebenreaktionen kam, die zur einer Minderung der aromatischen Alkohol-Gruppen am Ligningerüst geführt haben.

7.5 Diskussion

Dies geht vor allem aus den Spektren der ^1H -NMR Messungen hervor. Das vermehrte Auftreten von Signalen im Bereich der Protonen aromatischer Alkohole weist klar darauf hin, dass bei der Probe T-A das gewünschte Produkt entstand. Bei den Proben T-A-AQ I und T-A-AQ II treten die typischen Signalmuster der gekoppelten Chinone 2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion, 2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion auf, ein eindeutiger Hinweis dafür, dass die Anbindung am Lignin ebenfalls erfolgreich verlief. Hier muss jedoch erwähnt werden, dass im Produkt T-A-AQ II Verunreinigungen der vorhergegangenen Synthesestufe zu erkennen sind.

Die Proben T-A-BQ und T-A-CA zeigen keine für das *para* Chinon bzw. dem 1,2-Dihydroxybenzol typischen Signale. Für die Probe T-A-CA kommt hinzu, dass die Signale des Ausgangsproduktes bis auf einen Peak nicht mehr vorhanden sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Kopplung gar nicht oder nur in geringem Umfang von statten ging oder es zu Nebenreaktionen kam, die eine Reduzierung der benzyliischen und aliphatischen Alkohole mit sich brachte.

Die Infrarotspektren zeigen keinerlei Anomalien. In allen Spektren werden die Banden gefunden, die auch in der Literatur als typische Banden für Lignine gelten. Die angebundenen Chinone können nicht nachgewiesen werden, da ihre Absorptionsbanden denen vom Lignin ähneln.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse lassen, wie am Ende des Abschnittes 7.2 beschrieben, die Vermutung zu, dass Nebenreaktionen stattfanden. Wie aus Tab. 7-3 entnommen werden kann, hätten bei einem vollständigen und selbst bei einem geringen Umsatz der Chinone die C-Massenanteile steigen und die O-Massenanteile sinken müssen. Der gegenteilige Effekt ist aber der Fall.

Eine der Nebenreaktionen ist durch das thermische Verhalten des Lignins bei der gewählten Synthesetemperatur von 160 °C zu erklären. Lignin beginnt (je nach Holzart) bei Temperaturen ab 120 °C sich thermisch zu zersetzen^[62]. Anfangs werden kleine Moleküle wie Kohlenstoffdioxid oder Wasser abgespalten. Bei fortschreitenden Temperaturen ab ca. 180 °C werden größere Moleküle wie z.B. Formaldehyd und phenolische Strukturen abgespalten, und ab 280 °C beginnen die meisten Lignole sich endgültig zu zersetzen.

Weitere Faktoren, die für Nebenreaktionen verantwortlich sein können, sind Wasser und Schwefelwasserstoff. Da in dieser Arbeit schwefelhaltiges Lignin verwendet wurde, ist es möglich, dass durch die thermische Zersetzung auch Schwefelwasserstoff freigesetzt wurde, der wiederum in katalytischen Mengen zur Delignifizierung führen kann^[63]. Diese Schwefelverbindung kann katalytisch eine Ether-spaltung am β -Kohlenstoff einer β -O-4 Struktur induzieren.

Wasser wirkt in Spuren unter den Bedingungen, wie sie in einer Mikrowellensynthese vorliegen, katalytisch^[64]. Es kann zum einen aus der schon oben genannten thermischen Zersetzung stammen, zum anderen aber auch davon herrühren, dass das verwendete Lösungsmittel nicht trocken genug war.

Der Mechanismus der Hydroxylierung erfolgt bevorzugt an Doppelbindungen, was sogar zur Bildung von Benzofuranen oder zur Abspaltung kleiner Gruppen führt. In der Abbildung 7-10 ist schematisch dargestellt, welche Zwischenprodukte und Produkte sich bilden können.

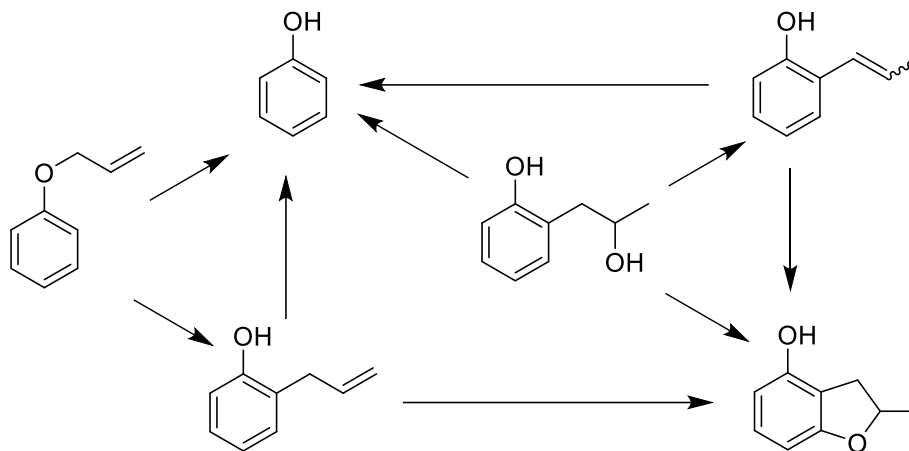


Abbildung 7-10: Schematische Darstellung einer Hydroxylierung^[64].

Durch diese Nebenreaktionen lässt sich erklären, warum die Sauerstoffmassenanteile aller Proben entgegen den Erwartungen angestiegen sind. Durch die Abspaltung von kleineren Gruppen verschob sich das Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis in Richtung eines höheren Sauerstoffgehaltes.

Jedoch erklären diese Nebenreaktionen nur bedingt die Ergebnisse der OH-Kennzahlen. Der Anstieg der Hydroxygruppen der Proben T-BQ und T-A rührt vermutlich beim Ausgangsmaterial TCI her. Hier kann die Mutmaßung geäußert werden, dass während der Synthese viele kleine Moleküle wie z.B. Methylgruppen abgespalten wurden, die zusätzlich zur Eliminierung bzw. der Kopplung und damit zur Steigerung der OH-Zahl beigetragen haben. Der Grund für die Reduzierung der OH-Zahlen der Proben T-A-BQ, T-A-CA, T-A-AQ I und T-A-AQ II ist nicht offensichtlich.

Vermutlich kam es bei der weiteren Verwendung des Materials T-A zur zusätzlichen Abspaltung von Molekülen, wie z.B. phenolen Strukturen oder Metoxygruppen.

8 Resultate II: Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

Nachdem im vorherigen Abschnitt die chemische Modifikation und Kopplungen am Lignin besprochen wurde, sollen nun die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen diskutiert werden. Dabei sollen das Reversibilitätsverhalten und die Tauglichkeit von Lignin als Kathodenmaterial in seiner Reinform sowie in modifizierter Form analysiert werden. Hierzu wurden neben der Cyclovoltammetrie (CV), auch Langzeitscans sowie die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eingesetzt.

Durch die Cyclovoltammetrie sollen Rückschlüsse auf das Reversibilitätsverhalten und Aussagen über die Natur der chemischen Prozesse ermöglicht werden. Die gezeigten Reaktionen des Lithiums mit den Sauerstoffgruppen des Lignins in Kapitel 1.2, sowie die für die gekoppelten Chinone, sollten in den CV's typische Peaks hervorrufen. Aus der Fläche unter den Peaks lässt sich die gesamte Ladungsmenge berechnen.

Die Langzeitscans sollen Aufschluss darüber geben, wie sich die Materialien über 100 Zyklen hinweg verhalten. Dabei soll untersucht werden, wie die Kapazitäten durch die irreversiblen Reaktionen mit der Zahl der Zyklen abnehmen und ab welchem Zyklus die Materialien nur noch rein reversible Kapazitäten aufweisen.

Mit EIS lassen sich die Widerstände einzelner Grenzphasen bestimmen und Rückschlüsse auf die verschiedenen Prozesse während der Entlade- und Ladeschritte ziehen lassen.

8.1 Cyclovoltammetrie

In der folgenden Abbildung 8-1 sind drei gemessene CV's einer Probe dargestellt (alle weiteren Messungen sind im Anhang A2.1 zu finden).

Die erste Messung erfolgte vor dem ersten LE-Zyklus (Messung 1 in Abbildung 8-1) zur Charakterisierung der Signale und zur Zuordnung der jeweiligen elektrochemisch aktiven Gruppen. Die zweite Messung (Messung 2 in Abbildung 8-1) erfolgte nach dem ersten LE-Zyklus, um die Abnahme der Signale zu beurteilen. Nach dem zwanzigsten LE-Zyklus wurde die dritte Messung (Messung 3 in Abbildung 8-1) durchgeführt. Der zwanzigste Zyklus wurde deshalb gewählt, weil aus Erfahrung bekannt ist, dass dann über 60% der irreversiblen Reaktionen abreagiert sind und so eine leichtere Charakterisierung der reversiblen Reaktionen möglich sein sollte.

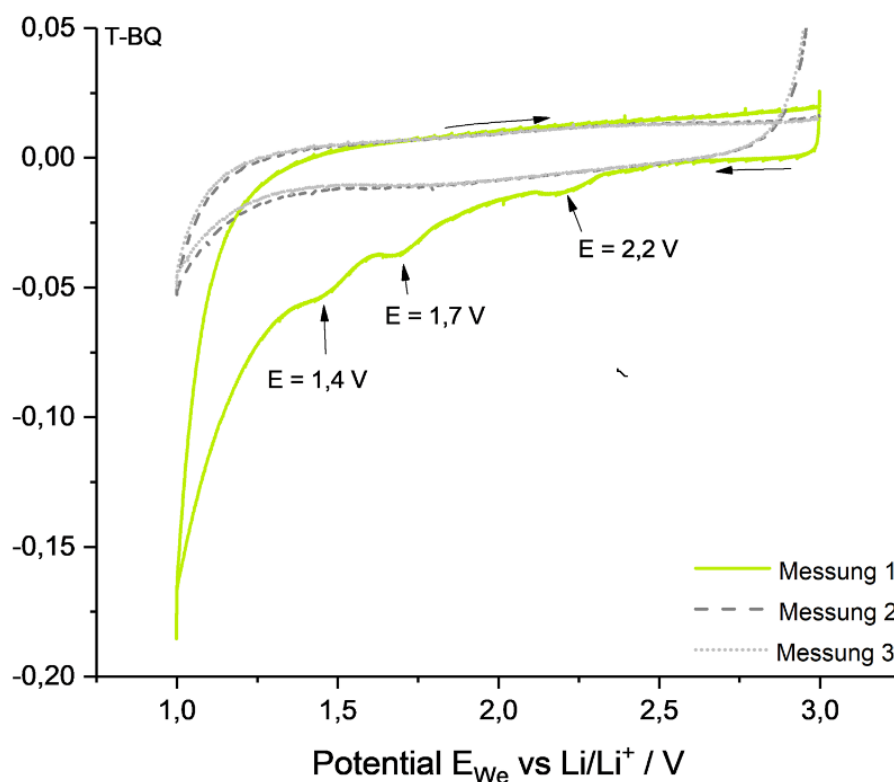


Abbildung 8-1: Cyclovoltammogramm der Probe T-BQ

Die CV's können in zwei Scanrichtungen unterteilt werden. Der Hinlauf (reduktiver Ast), in den Abbildungen von 3 V \rightarrow 1 V, kann mit einem Entladungsprozess gleichgesetzt werden. In diesem sind die Reduktion der chinoiden Gruppen, sowie die irreversiblen Prozesse des Lignins mit dem Lithium (s. Kapitel. 1.2) zu erwarten. Der Rücklauf (oxidativer Ast), in den Abbildungen von 1 V \rightarrow 3 V, entspricht hingegen mit dem Prozess des Ladens. Hieraus sollten sich hauptsächlich Schlüsse über die Oxidationsprozesse der chinoiden Gruppen ziehen lassen.

Generell zeigen einige der CV's am Anfang des Hinlaufs einen starken Abfall bzw. einen starken Anstieg des Stroms. Dieses Verhalten tritt auf, wenn das Ruhepotential der Zelle mit dem Startpotential der Messung nicht übereinstimmt. Durch das forcierte Potential der Messung reagiert das System entsprechend und es kommt zu der beobachteten Stromänderung. Die Kurvenverläufe zeigen nur bei Messung 1 die für Redoxaktivitäten charakteristischen Peaks.

Zur Auswertung der Peaks und der Kapazitäten wurden zuerst Mittelwerte aus dem Hin- und Rück-Scan gebildet. Dabei wird angenommen, dass die im Hin- sowie Rück-Scan enthaltenen kapazitiven Ströme sich herausmitteln (s. Abb. 8-2).

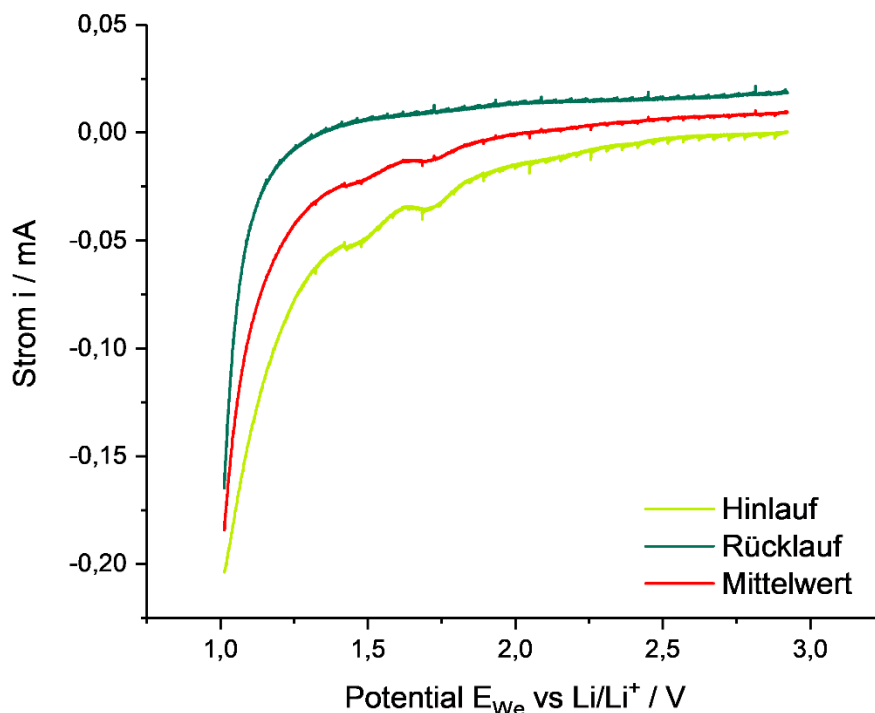


Abbildung 8-2: Bildung des Mittelwertes.

Danach wurden die Gesamt- sowie Teilkapazitäten unter den Kurven und Potentiallagen der Peaks mit Hilfe des Programms *Origin Pro 2017* der Firma *OriginLab* bestimmt (s. Abb. 8-3) und aus diesen Werten die Kapazitäten der Peaks mittels des Fit-Programms *Fityk*^[65] berechnet (s.Tab. 8-1).

Beim Setzen der Peaks im Fit wurde auf eine möglichst genaue Übereinstimmung der Kurvenverläufe geachtet. Wegen des starken Abfalls der Reduktionsströme gegen 1,0 V, wurde dieser Bereich nur noch bedingt in das Fitting einbezogen (s. Abbildung 8-3). (Alle weiteren Abbildungen finden Sie im Anhang A2.2).

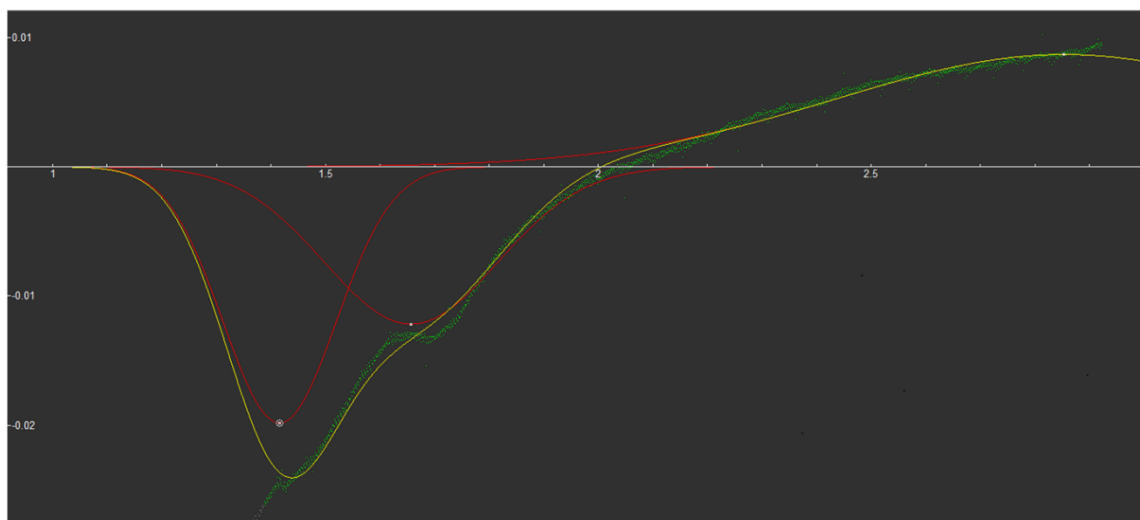


Abbildung 8-3: Fit des Mittelwertes. Die grün gepunktete Linie ist der Mittelwert des Hin- und Rücklaufs, die roten Linien sind die zu vermutenden Peaks und die gelbe Linie ist der mit diesen Peaks angepasste Verlauf.

Tabelle 8-1 stellt die aus den Mittelwerten berechneten Gesamtkapazitäten der jeweiligen Proben dar, die sich aus den Flächen unter den Kurven ergeben. Dabei wurde die Spannung durch die Vorschubgeschwindigkeit geteilt um die Zeiten der Scans zu ermitteln. Anschließend wurde der Strom gegen die Zeit aufgetragen. Wie aus Abbildung 8-2 hervorgeht schneidet die Mittelwertkurve die Null-Linie des Stroms, d.h. die Kapazitäten können in einem reduktiven ($i < 0$) und oxidativen ($i > 0$) Bereich eingeteilt werden.

Tabelle 8-1: Aus den Mittelwerten berechnete Gesamtkapazitäten.

Probenname	Reduktiver Bereich/ mAs	Oxidativer Bereich / mAs
TCI	36 ± 4	$0,7 \pm 0,3$
T-BQ	$32 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,3$
T-A	227 ± 54	16 ± 5
T-A-BQ	183 ± 43	35 ± 6
T-A-CA	$42 \pm 0,5$	11 ± 2
T-A-AQ I	413 ± 68	33 ± 7
T-A-AQ II	913 ± 84	59 ± 7

Wie die Tabelle zeigt, weisen die Proben TCI, T-BQ und T-A-CA mit 36 mAs, 32 mAs und 42 mAs die geringsten reduktiven Kapazitäten auf. Die größte Kapazität besitzt hingegen die Probe T-A-AQ II mit 913 mAs. Im mittleren Bereich liegen die Proben T-A, T-A-BQ und T-A-AQ I mit 227mAs, 183mAs und 413 mAs.

Vergleicht man nun die modifizierten Proben mit ihren Ausgangsprodukten so zeigt sich, dass die Unterschiede bei den reduktiven Kapazitäten zwischen TCI zu T-BQ nicht nennenswert sind, aber von TCI zu T-A eine deutliche Steigerung der Kapazität um 530 % zu erkennen ist. Ein Vergleich der Proben T-A-BQ, T-A-CQ, T-A-AQ I und T-A-AQ II mit ihrem Ausgangsmaterial T-A zeigt bei den ersten beiden Proben eine Senkung der Kapazitäten um 20 % bzw. 92 %. Hingegen treten bei den letzteren Proben Steigerungen der Kapazitäten um 81 % bzw. 300 % auf. Die oxidativen Kapazitäten zeigen tendenziell ähnliches Verhalten wie die reduktiven. Herausstehend ist die Kapazitätzunahme von TCI nach T-BQ mit 540 %. Die reduktive Kapazität hingegen nahm hier 20 % ab.

In der Tabelle 8-2 sind die Potentiallagen der gefitteten Peaks und Teilkapazitäten eingetragen, wobei letztere an dieser Stelle nur aufgeführt sind, um den Beitrag der einzelnen Peaks zur Gesamtkapazität zu dokumentieren. Beim Vergleich der Proben untereinander weisen die Mittelwertkurven, entgegen der Erwartungen, eine unterschiedliche Anzahl von Peaks auf. Eigentlich waren die Erwartungen, dass nur zwei Peaks der irreversiblen Reaktionen des Lithiums mit den Sauerstoffgruppen des Lignins und die Peaks der gekoppelten Chinone zu sehen sein sollten, beim Hydrochinon und Brenzcatechin noch ein weiterer Peak und bei den Anthrachinonderivaten noch zwei zusätzliche Peaks.

Resultate II: Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

Tabelle 8-2: Potentiallagen und Kapazitäten der angepassten Peaks A.

TCI	Potential / V	2,36	1,80	1,58	1,29
	Kapazität / mAs	3,99±0,02	0,25±0,02	15±1,5	6,1±0,66
T-BQ	Potential	1,91	1,71	1,36	
	Kapazität	2,41±0,02	2,18±0,02	10,78±0,08	
T-A	Potential		1,56	1,33	1,13
	Kapazität		16±2	103±29	103±29
T-A-BQ	Potential		1,64	1,37	1,20
	Kapazität		20, ±8	46±11	51±12
T-A-CA	Potential		1,69	1,47	1,24
	Kapazität		3,62±0,08	7,04±0,08	18,8±0,23
T-A-AQ I	Potential	2,06		1,43	1,18
	Kapazität	202±21		127±21	60±9
T-A-AQ II	Potential	2,2 *		1,35	
	Kapazität	446 **		209±19	

Der Peak bei 2,2 V der Probe T-A-AQ II konnte nur mit mindestens 3 Peaks angepasst werden, deren Parameter in Tabelle 8-3 aufgeführt sind.

Tabelle 8-3: Potentiallagen und Kapazitäten der angepassten Peaks B.

T-A-AQ II	Potential	2,21	2,14	2,09
	Kapazität	148±13	147±13	151±14

Bei der Probe TCI waren für eine gute Anpassung wenigstens vier Peaks erforderlich. Diese liegen bei 2,36 V, 1,80 V, 1,58 V und 1,29 V, wobei die letzten drei im abfallenden Bereich zu finden sind, was vermuten lässt, dass sie durch eine weitere Reaktion überlagert werden.

Die Anpassung der T-AQ-Probe gelang schon mit drei Peaks bei 1,91 V, 1,71 V und 1,36 V. Da alle drei Peaks im abfallenden Bereich liegen, steht ebenfalls zu vermuten, dass diese durch eine weitere Reaktion im niedrigen Potentialbereich beeinflusst werden.

Die Proben T-A, T-A-BQ und T-A-CA benötigten ebenfalls nur drei Peaks mit ähnlichen Potentiallagen bei ca. 1,56 bis 1,69 V, 1,33 bis 1,47 V und 1,13 bis 1,24 V. Hier ist die Ähnlichkeit zum Ausgangsprodukt T-A am deutlichsten zu erkennen.

Sowohl T-A-AQ I als auch T-A-AQ II zeigen hingegen bei 2,06 bis 2,21 V einen Peak, der bei der Probe T-A-AQ II durch zwei Peaks bei 2,21 V und 2,14 V angepasst werden konnten. Die anderen Peaks der Proben T-A-AQ I und II befinden sich wie schon bei den vorhergehenden Proben im abfallenden Bereich.

Wie in Kapitel 1.2 ausgeführt wurde, können Peaks um 2,0 V den Reaktionen der Ketogruppen mit Lithium und Peaks bei 1,4 V der Reaktion der Hydroxygruppen mit Lithium zugeordnet werden. Im Bereich der Ketogruppen, also 1,80 bis 2,21 V liegen nur Peaks der Proben TCI, T-BQ, T-A-AQ I und T-A-AQ II. Bei den anderen Proben T-A, T-A-BQ und T-A-CA sind in diesem Bereich keine reduktiven Reaktionen zu erkennen. Im Potentialbereich der Hydroxygruppen von 1,29 bis 1,47 V sind wiederum bei allen Proben Peaks zu finden.

Die gekoppelten Chinone sollten nach Literatur spezifische Peaks aufweisen, deren Potentiallagen im CV bestimmen Oxidationen zugeordnet werden können. Das Benzochinon (in EC:DEC 3:7 mit 1 mol LiPF_6 , Ref. Li/Li^+) weist im reduktiven Strombereich zwei Peaks bei 2,0 V und 2,3 V und im oxidativen Strombereich bei 2,8 V und 3,2 V auf^[66]. Benzo-1,2-diol weist durch seine verwandte Struktur Peaks bei ähnlichen Potentiallagen auf. Hingegen zeigt Anthrachinon im selben Elektrolyten (EC:DEC 3:7 mit 1 mol LiPF_6) gemessen gegen Lithium vier Peaks im reduktiven Ast bei 0,9 V, 1,1 V, 2,8 V und 3,0 V und vier Peaks im oxidativen Ast bei 1 V, 1,1 V, 2,9 V und 3,1 V.

Wie in Kapitel 1.1 bereits beschrieben, führt die Kopplung von Chinonen an anderen Systemen möglicherweise dazu, dass sich die Potentiallagen der Redoxpeaks ändern. So kann eine zusätzliche Methylgruppe am Benzochinon die Peaks im oxidativen Ast von der Potentiallage 2,1 V nach 2,4 V verschieben.

Aus diesen Literaturwerten ergibt sich die Vermutung, dass bei den Proben die Redoxpeaks der gekoppelten Chinone in Potentiallagen liegen, bei denen sie von anderen Reaktionen überlagert werden und deshalb nicht direkt zugeordnet werden können. Z.B. liegen die Potentiallagen der Reduktionspeaks vom Benzochinon eher im Reaktionsbereich der Ketogruppen mit dem Lithium und werden so dementsprechend überlagert.

Jedoch fehlen die erwarteten Reduktionspeaks des Benzochinons bei den Proben T-A-BQ und T-A-CQ. Hier muss die Vermutung geäußert werden, dass die Menge der Chinone, die an das Material T-A gekoppelt wurden, nicht ausreichend war, um einen wirklichen Einfluss auf das CV zu haben.

Die cyclovoltammetrischen Messungen erfüllen nicht die Erwartungen. Es geht deutlich hervor, dass die untersuchten Systeme keinerlei oder kaum reversibles Verhalten zeigen. Die CV's der ersten Messung zeigen im reduktiven Teil Kapazitäten, die im oxidativen Bereich nur noch in geringem Anteil wieder zu finden sind.

Hingegen zeigen die CV's der zweiten Messung deutlich, dass nach dem ersten Zyklus kaum noch Aktivitäten zu erkennen sind. Die dritten Zyklen bestätigen die Annahme des irreversiblen Verhaltens und weisen zum Großteil dieselben Flächen unter den CV's auf wie die der zweiten Zyklen.

Dass die gekoppelten Chinone nicht direkt aus dem CV abgeleitet werden können, war zu erwarten. Die im Makromolekül Lignin enthaltenen Strukturen weisen eine starke Ähnlichkeit mit den gekoppelten Chinonen auf, was eine Unterscheidung stark erschwert.

8.2 Langzeittest

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Langzeittests vorgestellt. Diese Messungen sollte dazu dienen, das Reversibilitätsverhalten über 100 Zyklen zu analysieren und zu beurteilen, ob dieses Material in einer konventionellen Anwendung genutzt werden kann. Hier wurde erwartet, innerhalb der ersten Zyklen eine Abnahme der Kapazitäten zu beobachten, die sich dann im weiteren Verlauf auf ein Plateau zubewegen, wo nur noch die reversiblen Kapazitäten der chinoiden Strukturen vorhanden sind.

Zur Diskussion der Ergebnisse werden zum einen die massenspezifischen Ladekapazitäten und zum anderen die Verhältnisse von Entlade- zu Ladekapazität (Entlade-Lade-Verhältnis ELV) herangezogen, wobei sich letztere in Anlehnung an den Coulomb'schen Effizienz wie folgt berechnen:

$$ELV = \frac{C_{entladen}}{C_{laden}} \quad \text{Gl. 8.1}$$

Die Ladekapazitäten wurden ausgewählt, da angenommen werden konnte, dass diese noch nicht durch zusätzliche Kapazitäten, die von irreversiblen Reaktionen herrühren, beeinflusst werden, während sich die ELV's als ein einfaches Verfahren zur Beurteilung der Reversibilität von Zyklen eignen. Abbildung 8-4 zeigt die Abhängigkeit der massenspezifischen Ladekapazitäten und der ELV's von der Zyklenzahl. Für die Zyklen 1, 2, 20, 60 und 100 sind die Ergebnisse in Tabelle 8-4 zusammengefasst.

Bei Betrachtung der Kurvenverläufe der massenspezifischen Ladekapazitäten sowie der ELV's in Abbildung 8-4 ist anfangs ein starker Abfall der Werte zu erkennen, die sich im weiteren Verlauf einem Grenzwert annähern. Das schnelle Absinken der Werte ist durch die irreversiblen Reaktionen des Lithiums mit den Sauerstoffgruppen zu erklären. Da im ersten Zyklus die am leichtesten zugänglichen Sauerstoffgruppen reduziert werden, ist hier die Kapazität am größten. Das zeigt sich besonders im Kapazitätsverlust zwischen dem ersten und zweiten Zyklus. Hier betragen die Verluste je nach Probe zwischen 30 – 50 %. Bis zum zwanzigsten Zyklus nehmen die Verluste noch recht hohe Werte an. Anschließend werden sie immer kleiner, bis sie bei den meisten Proben ab den sechzigsten Zyklus kaum noch merklich sind.

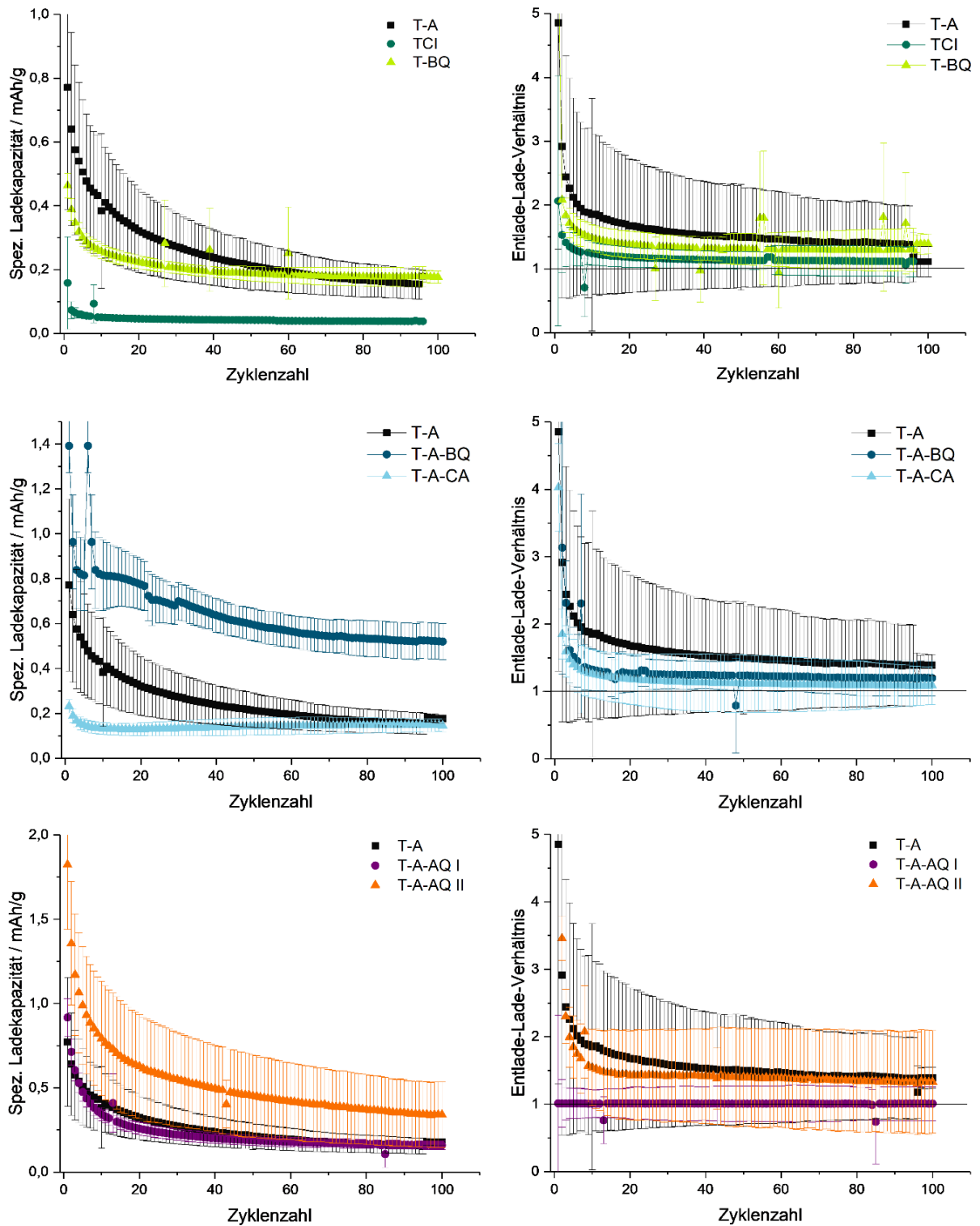


Abbildung 8-4: Gegenüberstellung der spezifischen Ladekapazitäten und der Entlade-Lade-Verhältnisse. Links sind die spezifischen Ladekapazitäten und rechts die Lade-Entlade-Verhältnisse gegen die Zyklenzahl aufgetragen.

Dennoch zeigt sich, dass bei allen Proben, abgesehen von der Probe T-A-AQ I, die ELV's Werte von > 1 aufweisen. Dies zeigt, dass trotz der stetig sinkenden Menge irreversiblen Reaktionen mehr Kapazitäten beim Entladen generiert werden, als beim Laden. Was wiederum bedeutet, dass nach jedem Zyklus Sauerstoffgruppen die elektrochemisch noch nicht erreicht, oder durch Nebenreaktionen neu gebildet wurden, irreversibel abreagierten.

Im direkten Vergleich zeigen die Proben T-A-AQ II und T-A-BQ bei den Ladekapazitäten über 100 Zyklen die höchsten Werte. Gefolgt von den Proben T-A, T-BQ, T-A-CA und T-A-AQ I. Die geringste Lade-Kapazität besitzt das Ausgangsmaterial TCI.

Tabelle 8-4: Ladekapazitäten und ELV's in Abhängigkeit der durchlaufenen Zyklen.

Probe		1 Zyklus	2 Zyklus	20 Zyklus	60 Zyklus	100 Zyklus
TCI	$C_{\text{Lade}} / \text{mAh/g}$	$0,15 \pm 0,14$	$0,07 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,004$	$0,04 \pm 0,004$	$0,03 \pm 0,004$
	ELV	$2 \pm 1,9$	$1,5 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,15$	$1,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$
T-BQ	$C_{\text{Lade}} / \text{mAh/g}$	$0,46 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,14$	$0,18 \pm 0,03$
	ELV	$5 \pm 3,5$	$2 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,3$
T-A	$C_{\text{Lade}} / \text{mAh/g}$	$0,77 \pm 0,38$	$0,640 \pm 0,30$	$0,32 \pm 0,13$	$0,19 \pm 0,06$	$0,176 \pm 0,02$
	ELV	$4 \pm 3,5$	$2,9 \pm 2,3$	$1,6 \pm 1,0$	$1,4 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,2$
T-A-BQ	$C_{\text{Lade}} / \text{mAh/g}$	$1,39 \pm 0,12$	$0,96 \pm 0,21$	$0,77 \pm 0,11$	$0,56 \pm 0,07$	$0,51 \pm 0,08$
	ELV	$8 \pm 2,0$	$3,1 \pm 1,8$	$1,3 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$
T-A-CA	$C_{\text{Lade}} / \text{mAh/g}$	$0,23 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$
	ELV	$4 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,3$
T-A-AQ I	$C_{\text{Lade}} / \text{mAh/g}$	$0,91 \pm 0,11$	$0,71 \pm 0,07$	$0,26 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,02$
	ELV	$1 \pm 1,3$	$1 \pm 0,35$	$1,0 \pm 0,23$	$1,0 \pm 0,26$	$1,0 \pm 0,2$
T-A-AQ II	$C_{\text{Lade}} / \text{mAh/g}$	$51,41 \pm 10,90$	$4,68 \pm 0,85$	$0,62 \pm 0,3$	$0,41 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,19$
	ELV	$28 \pm 8,4$	$3,4 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,8$

Dennoch müssen die hier vorgestellten Kapazitäten mit Vorsicht betrachtet werden. Die aufgeführten Fehler weisen große Werte auf. Dadurch kann der Schluss gezogen, dass die Lade-Kapazitäten der Proben T-A, T-BQ, T-A-CA und T-A-AQ II sich stark ähneln.

Hinzu kommt, dass in den angegebenen Ergebnissen vermutlich der Anteil nicht Faraday'schen Ströme (Kapazitive Ströme) recht groß ist. Die Dauer eines Zyklus und die gemessenen Kapazitäten verringerten sich mit voranschreitender Zyklenzahl. Das ist ein Hinweis darauf, dass am Anfang der Messung eine Kombination aus Faraday'schen und kapazitiven Strömen gemessen wurde, aber zum Ende der Anteil der Faraday'schen Ströme durch die irreversiblen Reaktionen derart verringert wurden, dass nur noch kapazitive Ströme gemessen wurden.

Die Interpretation der Ergebnisse bestätigt, dass die Proben nur ein geringes reversibles Verhalten zeigen. Die gemessenen massenspezifischen Kapazitäten sind durch irreversible Reaktionen und kapazitive Ströme verfälscht. Letztendlich kann nur die massenspezifische Kapazität des Entladeschrittes des ersten Zyklus als aussagekräftig angesehen werden.

8.3 Impedanzmessungen

Die Impedanzmessungen wurden durchgeführt, in der Erwartung, dass Prozesse an den Grenzschichten interpretiert und zugeordnet werden können. Dazu war geplant, Impedanzen bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen und anschließend durch die Verschiebungen der Widerstände Rückschlüsse auf die Prozesse zwischen den Phasengrenzen und deren Temperaturabhängigkeiten zu ziehen. Damit die Messungen korrekt interpretiert werden können, ist es unerlässlich, die Anforderungen der Linearität, Kausalität und Zeitinvarianz peinlich genau einzuhalten. Aufbauend auf Ergebnissen der Vorversuche wurden deshalb möglichst niedrige Anregungsamplituden von $40\text{ }\mu\text{A}$ und $80\text{ }\mu\text{A}$ gewählt. Eine ungestörte Lagerung im Temperaturschrank und der dadurch gegebenen Temperaturstabilität sollte die Kausalität und Zeitinvarianz gewährleisten.

Abbildung 8-5 zeigt den Verlauf zweier OCV-Messungen nach den jeweiligen EIS-Messungen mit den Anregungsamplituden von $40\text{ }\mu\text{A}$ und $80\text{ }\mu\text{A}$. Wie deutlich zu erkennen ist, steigen die Ruhepotentiale der Zellen nach jeder EIS-Messung wieder sprunghaft an. Dies deutet darauf hin, dass die gewählten Anregungsamplituden sich unerwarteter Weise destruktiv auf das System auswirken und so zu einer Zeitinvarianz der Messungen führen. Um dies zu überprüfen, wurden die Impedanzspektren mittels der Kramers-Kronig-Relationen auf Kausalität und Zeitinvarianz geprüft. In Abbildung 8-6 sind für zwei Anregungsamplituden links die Impedanzspektren (blau: gemessenes Spektrum, rot: Spektrum des idealen Modells aus Kramers-Kronig-Fit) und rechts die Abweichung des gemessenen Spektrums vom Spektrum des idealen Modells (blau: Realteil, rot: Imaginärteil) dargestellt.

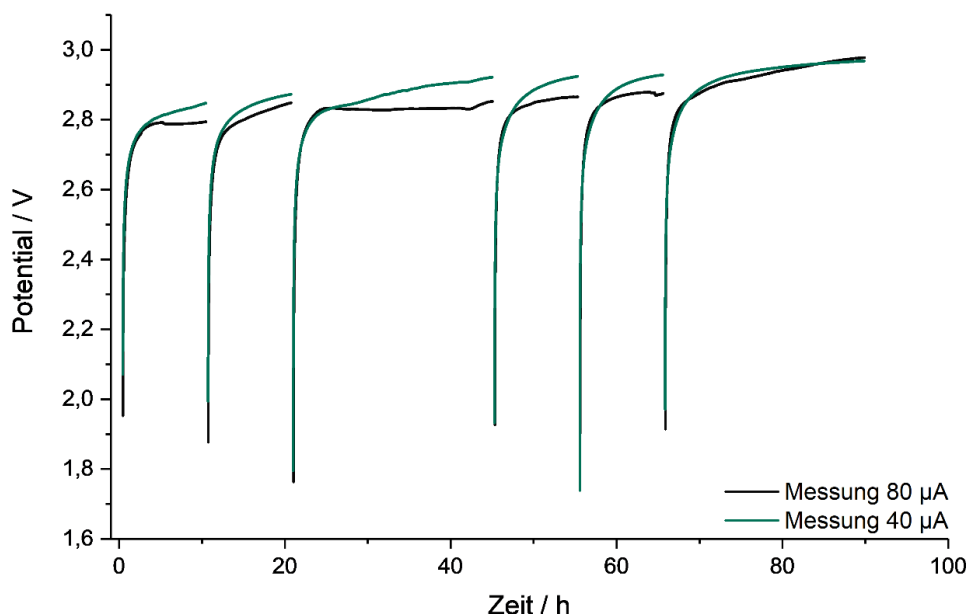
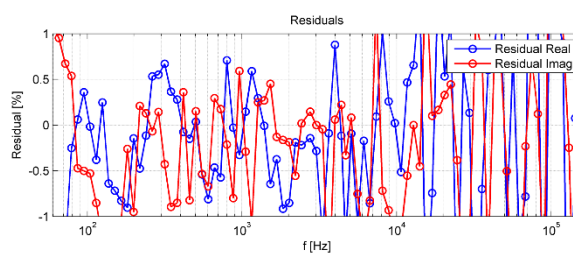
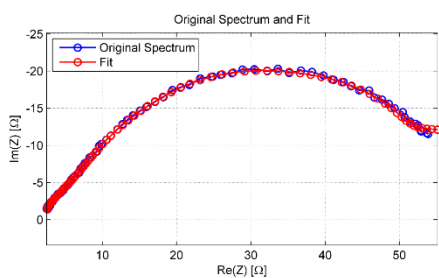


Abbildung 8-5: Beispiel einer OCV-Messung von zwei Zellen.

Aus der Übereinstimmung der gemessenen mit den idealen Impedanzspektren könnte man zunächst annehmen, dass die gemessene Zelle durch das ideale Modell gut repräsentiert wird. Aus den Abweichungsspektren geht dagegen jedoch unmissverständlich hervor, dass dies nicht der Fall ist, denn die Abweichungen sind im gesamten Frequenzbereich größer als 0,5 %, was nach Literatur^[67] bedeutet, dass das gemessene Impedanzspektrum die Bedingungen der Linearität und Zeitinvarianz nicht erfüllt. Da dies die Gültigkeit der Impedanzspektren in Frage stellt wurde in dieser Arbeit auf eine nähere Bestimmung der Prozesse an den Phasengrenzen verzichtet.

80 μA



40 μA

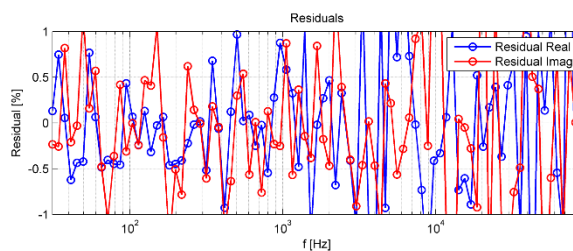
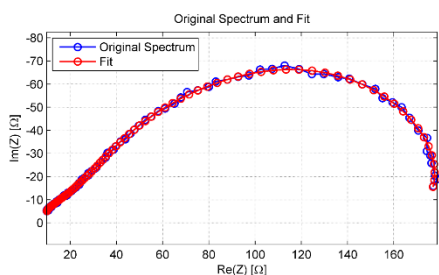


Abbildung 8-6: Gegenüberstellung von Impedanzspektren und der Kramers-Kronig-Abweichungstests.

8.4 Diskussion

Das Hauptaugenmerk der elektrochemischen Untersuchungen lag auf der Evaluation der Reversibilität der Materialien. Die vorhergehenden Kapitel zeigen in dieser Hinsicht, dass die Proben, wenn überhaupt, nur geringe Reversibilität besaßen, die dann auch noch in der Regel nach wenigen Zyklen abgeklungen war.

In den CV's wurde dieser Reversibilitätsverlust schon bei den zweiten Messungen deutlich: bei allen Proben ist nach den ersten Messungen und LE-Zyklen keine Reversibilität mehr zu erkennen. Ähnliches Verhalten war auch bei den Langzeitscans zu beobachten. Die ersten gemessenen Zyklen zeigten eine extrem starke Abnahme der Kapazitäten, und vermutlich wurden nach wenigen Zyklen nur noch rein kapazitive Ströme gemessen.

Außerdem zeigte sich, dass der Einfluss der gekoppelten Chinone am Lignin auf die Reversibilität nur schwer zu beurteilen ist. Hauptsächlicher Grund hierfür sind drei hinderliche Faktoren. Zum einen ist dies die Überlagerung der typischen Signale der Chinone im CV. In Kapitel 8.1 wurde gezeigt, dass die Signale des Benzochinons, des 1,2-Dihydrobenzens und des Anthracens von Reaktionen der Ketogruppen und der Ethergruppen mit Lithium überlagert werden.

Weiterhin wirkt sich die strukturelle Ähnlichkeit der Chinone mit den Substrukturen des Lignins erschwerend auf die Zuordnung aus. So sind z.B. im Makromolekül des Lignins Molekülstrukturen zu finden, die dem Monolignon Coniferylalkohl zugeordnet werden können, die wiederum eine Ähnlichkeit mit der Struktur des eingesetzten Brenzcatechin aufweist. Der Unterschied liegt hier im Propyl-1-en-4-ol-Rest und eines Methylethers (s. Abbildung 2-1).

Letztlich konnte auch hinsichtlich der Anbindung am Lignin nicht bestimmt werden, welchen Einfluss die Kopplung der Chinone auf die CV-Messungen hat. Es ist zwar bekannt, dass eine Anbindung von sterisch größeren Molekülen eine Verkleinerung des Potentialfensters bewirkt, aber in welchem Ausmaß das Makromolekül Lignin dieses Fenster beeinflusst, konnte weder praktisch noch durch Literaturdaten ermittelt werden.

Dennoch zeigt sich, dass die Proben mit Chinonen größere Entlade-Kapazitäten im ersten Zyklus aufweisen, als das Ausgangsmaterial TCI. Vermutlich hat nicht nur die Kopplung zu diesen Ergebnissen geführt; auch die Nebenreaktionen, die bei den Synthesen auftraten, dürften hierzu beigetragen haben. Die strukturellen Veränderungen führten zu einer erhöhten Anzahl der Hydroxy- und Ketogruppen, was eine Verbesserung der Kapazitäten zur Folge hatte. Dieser Effekt tritt bei der Probe T-A-AQ II am deutlichsten in Erscheinung.

Auf alle Fälle sollte hier der Anwendung einer primären Zelle (Eine Zelle mit einmaliger Verwendung) in Betracht gezogen werden. So wurden in den Veröffentlichungen von Gedenkov Lignin als Kathodenmaterial in Langzeitbatterien für Geräte empfohlen, die nur geringe Ströme benötigen, z.B. Hörgeräte.

Eine Zusammenfassung der massenspezifischen Kapazitäten der CV's und der jeweils ersten Zyklen aus den Langzeitscans findet sich in der Tabelle 8-5.

Tabelle 8-5: Vergleich der Kapazitäten aus CV-Messungen und nach dem ersten Zyklus der Langzeitscans.

Probenname	Kapazität reduktiver Ast CV / mAh/g	Kapazität aus Langzeitscan 1.Zyklus / mAh/g
TCI	0,14 ± 0,01	0,15±0,14
T-BQ	0,12 ± 0,0007	0,46±0,03
T-A	0,9 ± 0,21	0,77±0,38
T-A-BQ	0,72 ± 43	1,39±0,12
T-A-CA	0,16 ± 0,002	0,23±0,03
T-A-AQ I	1,6 ± 0,27	0,91±0,11
T-A-AQ II	3,6 ± 0,33	51,41±10,90

Die dabei unterschiedlichen Kapazitäten zwischen den Messmethoden sind zum einen durch die Geschwindigkeit mit der die Messung durchgeführt wurde und zum anderen durch die unterschiedliche Art der Anregung der Prozesse zu erklären, denn die Messung der CV's erfolgen potentiostatisch, die der Langzeitscan dagegen galvanostatisch.

Aus der Tabelle ist dennoch die Zunahme der Kapazitäten gut zu erkennen. Bei beiden Methoden zeigt TCI die geringste Kapazität, wobei T-BQ mit 0,12 mAh/g beim CV eine Ausnahme darstellt. Die aufsteigende Reihenfolge der Kapazitäten ist wie schon in den vorherigen Kapiteln T-A-CA, T-BQ, T-A, T-A-AQ I, T-BQ und T-A-AQ II. Warum T-BQ im CV eine schlechtere Kapazität aufweist als das Ausgangsmaterial TCI, ist nicht zu erklären.

Der Versuch mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie Aussagen über das Reversibilitätsverhalten zu bekommen, war nicht erfolgreich. Es zeigte sich, dass das System schon bei sehr kleinen Strömen $i < 10 \mu\text{A}$ elektrochemische Aktivitäten in Form von Spannungsänderungen zeigt, wodurch die Bedingung Zeitinvarianz nicht erfüllt ist. Offensichtlich ist es nicht möglich mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie aussagekräftige Daten über das System Lignin zu erhalten.

Als letztes soll die Korrelation zwischen OH-Zahlen und den gemessenen Kapazitäten diskutiert werden. Hierzu wurde aus Kapitel 7.3 die Anzahl der Hydroxygruppen bezogen auf die Masse der Elektroden 1:1 in elektrische Ladung umgerechnet. Die Ladung der Peaks bei 1,4 V aus Kapitel 7.1 und die Ladung der jeweils ersten Zyklen der Langzeitscans sind in der Tabelle 8-6 zusammengefasst.

Tabelle 8-6: Zusammenstellung der mit verschiedenen Methoden bestimmten Probenkapazitäten.

Probenname	OH-Zahlen C	CV 1,4 V mC	Langzeitzyklisierung C
TCI	2,74	0,15	0,38
T-BQ	3,55	0,46	1,16
T-A	3,51	0,77	1,94
T-A-BQ	2,84	1,39	3,51
T-A-CA	1,88	0,23	0,58
T-A-AQ I	1,01	0,91	2,23
T-A-AQ II	3,11	51,41	129,55

Auffällig ist, dass kaum eine systematische Beziehung zwischen den Ergebnissen der drei Bestimmungsmethoden besteht. So unterscheiden sich die relativen Wertebereiche (Verhältnis von größtem zu kleinstem Messwert) im hohen Maße. Betrachtet man die Ladungswerte des Ausgangsmaterials TCI, so liegen die Ladungsmengen der OH-Zahlen im Mittelfeld, beim CV 1,4 V Peak und der Fläche der Langzeitzyklisierung aber am unteren Ende der Werteskala. Auch treten die Maximalwerte bei unterschiedlichen Proben auf. Im Falle von CV und der Langzeitzyklisierung ist dies die Probe T-A-AQ II und bei den OH-Zahlen die Probe T-BQ. Diese offensichtliche Diskrepanz der Ergebnisse der Ladungsbestimmungen, zwischen der Berechnung aus den OH-Zahlen und den elektrochemischen Methoden zeigt deutlich, dass es nicht möglich ist, aus der OH-Zahlen-Bestimmung die Ladung zu berechnen.

9 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Tauglichkeit von Lignin und seinen Modifikationen hinsichtlich der Verwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Akkumulatoren untersucht. Dabei wurde ein Ligninstandard mit ausgewählten Chinonen modifiziert, daraus Elektroden für Testhalbzellen gebaut und anschließend elektrochemisch untersucht. Auf Grund der enormen Vielzahl an Modifikationsmöglichkeiten von Lignin mit Chinonen, wurde darauf verzichtet Kopplungen der Anthracenderivate und des Brenzcatechins am Lignin mit in die Untersuchungen einzubeziehen. Dennoch sollten die Ergebnisse grundlegende Erkenntnisse liefern, inwiefern weitere Forschung in Bezug auf das Lignin und seine Modifikationen für die Verwendung als Kathodenmaterial erfolgsversprechend sein könnte.

Aus den Ergebnissen des Kapitels 7 geht hervor, dass die Kopplung der Chinone am Lignin erfolgreich war. Vor allem durch die ^1H -NMR-Spektren konnten die angebundenen Chinone AQ I und AQ II nachgewiesen werden. Es zeigte sich aber auch, dass Nebenreaktionen, die während der Mikrowellensynthese stattgefunden haben, einen strukturellen Einfluss auf die Proben hatten, was besonders aus den Ergebnissen der Elementaranalysen hervorgeht. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen aus Kapitel 8 erfüllen nicht die Erwartungen in Bezug auf die Reversibilität und die Kapazitäten über mehrere Zyklenzahlen. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigen schon nach einem Zyklus keine Reversibilität mehr und die Langzeitscans weisen bereits nach wenigen Zyklen kaum noch messbares Reversibilitätsverhalten auf. Aus den Langzeitscans geht sogar hervor, dass in späteren Zyklen so gut wie keine Faraday'schen Ströme gemessen wurden. Nichtsdestoweniger führte die Kopplung der Chinone am Lignin zu einer Erhöhung der massenspezifischen Kapazitäten.

Diese Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass einerseits die synthetisierten Proben nicht als Kathodenmaterialien in Akkumulatoren einsetzbar sind, andererseits aber das Potential haben als Primärelemente Verwendung zu finden.

Der Einsatz von Kathoden aus modifiziertem Lignin bei der Herstellung von einmalig verwendbaren Batterien, die kleine Ströme über sehr lange Zeit abgeben, sollte in weiterführenden Arbeiten näher untersucht werden. Dabei wäre ein besonderes Augenmerk auf Faktoren zu legen, die entscheidenden Einfluss auf die massenspezifische Kapazität haben.

Als erstes wäre die Wahl eines anderen Lignins zu empfehlen. Das in dieser Arbeit verwendete Lignin Alkeline der Firma *TCI* hatte für grundlegende Untersuchungen die richtigen Eigenschaften. Das Material ist in ausreichender Menge und gleichbleibender Qualität vorhanden, es lässt sich in seiner Pulverform gut verarbeiten und die massenspezifischen Kapazitäten sind hoch genug, um eine deutlich messbare Verbesserung der Kapazitäten durch die Kopplung der Chinone zu erreichen.

Vorteilhaft wären Ligninsorten, die bereits von Grund auf eine höhere massenspezifische Kapazität besitzen. Hier ist die Auswahl jedoch leider begrenzt. Wird am Grundsatz des späteren Gebrauchs in kleineren elektrischen Geräten festgehalten, bleiben nur industriell gefertigten Lignine (s. Kapitel 2.1). Denn nur diese bieten gleichbleibende Eigenschaften für eine spätere massentaugliche Verwendung. Andernfalls können auch selbst synthetisierte Lignine, wie sie in den Veröffentlichungen von Gedenkov beschrieben werden, zum Einsatz kommen, zumal sie höhere Kapazitäten versprechen.

Als zweites empfiehlt sich die Verwendung anderer Chinone, von denen eine Vielzahl in der Literatur beschrieben wird. Geeignet sind nicht nur Carbonyle, sondern auch Carbonylsäuren, Polyimide und Organoschwefelverbindungen. Diese bieten Verbindungen, die sich durch Größe sowie Aufbau des Moleküls und elektrochemische Eigenschaften, wie z.B. dem Potentialfenster oder der Reversibilität gegen über Lithium, unterscheiden. Interessante Beispiele sind Poly-5-amino-1,4-dihydrxyanthrachinone (Theo. Kap. 286 mAh/g, Entladestrom 2,6V) oder Polyanthrachinonsulfide (Theo. Kap. 255 mAh/g, Entladestrom 2,2V). Beide weisen eine hohe Stabilität gegenüber irreversiblen Reaktionen mit Lithium auf^[12].

Des Weiteren sollte durch Erhöhung der zugegebenen Masse an Chinonen bei den Synthesen untersucht werden, welchen Einfluss die Massenänderung auf die Kapazitäten hat und auch ab welcher Masse eine Sättigung der Kapazität eintritt.

Das in der vorliegenden Arbeit gewählte Potentialfenster für die Cyclovoltammetrie wurde für einen Einsatz in derzeit gängigen elektrischen Anwendungen gewählt. Nach Ende der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die gewählten Grenzen von 1,0 V – 3,0 V nicht ideal sind, denn die Peaks der verwendeten Chinone liegen zu dicht an diesen Grenzen. Für eine umfassende Analyse sollte deshalb in zukünftigen Arbeiten das Potentialfenster erweitert werden. Zur eingehenden Beurteilung der Reaktionen des Lithiums mit Lignin sollte die untere Potentialgrenze auf 0,6 V reduziert werden. Je nach verwendetem Chinon empfiehlt sich eine Erhöhung der oberen Grenze. So wäre für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit eine obere Potentialgrenze von 4,3 V von Vorteil gewesen.

Anstelle der verwendeten Gegenelektroden aus Lithium sollten alternative Materialien untersucht werden, denn Lithium ist als Gegenelektrode und als Ion nicht besonders geeignet. Seine irreversiblen Reaktionen mit den Sauerstoffgruppen bilden Lithiumoxide, die zu schwer bestimmbar Nebenreaktionen führen und das Makromolekül Lignin zerstören.

Als möglicher Alternativkandidat käme hier Natrium in Betracht, da es gegenüber den Sauerstoffgruppen weniger reaktiv als Lithium ist und damit wieder die Möglichkeit eröffnet, Lignin als reversibles Kathodenmaterial einzusetzen. Wie aus der Literatur hervorgeht, kann es, analog zu Lithium, in Zellen als Ion über das Leitsalz Natriumhexafluorophosphat in den Elektrolyten eingebracht werden mit einer Metallfolie als Gegenelektrode. Tests mit anderen organischen Elektrodenmaterialien wie z.B. Chinonen zeigten dabei einen geringeren Kapazitätsverlust über eine größere Zyklenanzahl. Andererseits konnten dabei nur kleinere Potentialfenster genutzt und eine verringerte Ionenleitfähigkeit gemessen werden^[12].

Literaturverzeichnis

- [1] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher. Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [2] B. W. Jaskula, *Mineral Commodity Summaries. Lithium*, **2018**.
- [3] Shedd. Kin B., *Mineral Commodity Summaries. Cobalt*, **2018**.
- [4] M. E. McRae, *Mineral Commodity Summaries. Nickel*, **2018**.
- [5] Jan Petermann, *Der große Hunger nach Lithium und Kobalt*, **2018**.
- [6] T. B. Schon, B. T. McAllister, P.-F. Li, D. S. Seferos, *Chemical Society reviews* **2016**, 45, 6345.
- [7] D. L. Williams, J. J. Byrne, J. S. Driscoll, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 2.
- [8] H. Alt, H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, *Electrochimica Acta* **1972**, 17, 873.
- [9] T. Ohzuku, H. Wakamatsu, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *Electrochimica Acta* **1979**, 24, 723.
- [10] J.-i. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 5.
- [11] a) P. J. Nigrey, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 1651; b) K. Xu, *Chemical reviews* **2014**, 114, 11503.
- [12] B. Häupler, A. Wild, U. S. Schubert, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1402034.
- [13] Y. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 742.
- [14] K. Pirnat, R. Dominko, R. Cerc-Korosec, G. Mali, B. Genorio, M. Gaberscek, *Journal of Power Sources* **2012**, 199, 308.
- [15] L. Chai, Q. Qu, L. Zhang, M. Shen, L. Zhang, H. Zheng, *Electrochimica Acta* **2013**, 105, 378.
- [16] T. Chen, Q. Zhang, J. Pan, J. Xu, Y. Liu, M. Al-Shroofy, Y.-T. Cheng, *ACS applied materials & interfaces* **2016**, 8, 32341.
- [17] J. Xu, S.-L. Chou, Q.-f. Gu, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Journal of Power Sources* **2013**, 225, 172.
- [18] S. V. Gnedenkov, D. P. Opra, S. L. Sinebryukhov, A. K. Tsvetnikov, A. Y. Ustinov, V. I. Sergienko, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, 903.
- [19] S. V. Gnedenkov, D. P. Opra, L. A. Zemnukhova, S. L. Sinebryukhov, I. A. Kedrinskii, O. V. Patrusheva, V. I. Sergienko, *Journal of Energy Chemistry* **2015**, 24, 346.
- [20] J. Falbe, H. Römpf, M. Regitz, E. Hillen (Hrsg.) *Römpf-Chemie-Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [21] *KEY STATISTICS 2019. European Pulp & Paper Industry*, **2017**.
- [22] *Plastics. the Facts 2017*, Belgien, **2018**.
- [23] H. Nimz, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 336.
- [24] A. G. Norman, *Science* **1969**, 165, 784.
- [25] H. Erdtman, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1972**, 10, 228.
- [26] G. Krüger, *Chemie in unserer Zeit* **1976**, 10, 21.

- [27] F. E. Brauns, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2120.
- [28] A. BJÖRKMAN, *Nature* **1954**, *174*, 1057 EP -.
- [29] W. Stumpf, K. Freudenberg, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 537.
- [30] E. Bartholomé, F. Ullmann (Hrsg.) *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verl. Chemie, Weinheim, **1972**.
- [31] J.-L. Wen, S.-L. Sun, B.-L. Xue, R.-C. Sun, *Materials (Basel, Switzerland)* **2013**, *6*, 359.
- [32] F. D. A. Abächerli, EP 0970275 B1 20030319 (DE), **1998**.
- [33] R. Korthauer (Hrsg.) *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg, Berlin u.a., **2013**.
- [34] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Materials Today* **2015**, *18*, 252.
- [35] K. Kinoshita, K. Zaghib, *Journal of Power Sources* **2002**, *110*, 416.
- [36] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725.
- [37] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, *Science* **1995**, *270*, 590.
- [38] C. L. Campion, W. Li, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2327.
- [39] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 247.
- [40] C. Zhan, J. Lu, A. Jeremy Kropf, T. Wu, A. N. Jansen, Y.-K. Sun, X. Qiu, K. Amine, *Nature Communications* **2013**, *4*, 2437 EP -.
- [41] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [42] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2001**.
- [43] *Batteriemessungen im Rahmen des Projekts AZE. Analysezentrum für Elektromobilität (AZE) Förderkennzeichen: 03KP202*, München, **2012**.
- [44] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, Hoboken, N.J., **Ü2008**.
- [45] M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, *Electrochimica Acta* **2014**, *131*, 20.
- [46] E. Barsoukov, J. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. publication, Hoboken, New Jersey, **2005**.
- [47] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D. D. Macdonald, *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1559.
- [48] *Lin-KK Tool*, Karlsruher Institut für TEchnologie, **2015**.
- [49] B. A. Boukamp, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1885.
- [50] Dipl.-Ing. Michael Schönleber, B. Sc. Ravindra Goyal, Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée, *Lin-KK Tool. Operating Rules and Examples*, **2014**.
- [51] Z. Wang, *Comprehensive organic name reactions and reagents*, Wiley, Hoboken, NJ, **2009**.
- [52] F. Li, Q. Wang, Z. Ding, F. Tao, *Organic letters* **2003**, *5*, 2169.

- [53] P. Cano, F. Fariña, M. D. Parellada, C. Pascual, P. Prados, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1923.
- [54] Y. Kimura, M. Suzuki, T. Matsumoto, R. Abe, S. Terashima, *BCSJ* **1986**, 59, 415.
- [55] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 114 Tabellen*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [56] Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V." unter C V 17 a (1953), *Bestimmung der Hydroxylzahl - Teil 1: Verfahren ohne Katalysator*, **2013**.
- [57] Webaufttritt der EL-Cell GmbH, Hamburg, "<http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-ref> (abgerufen am 11.07.2018)", zu finden unter <http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-ref>.
- [58] Basma Hansen, Technischen Universität Cottbus–Senftenberg, **2015**.
- [59] C.-L. Chen, D. Robert, *161*, 137.
- [60] C. H. Ludwig, B. J. Nist, J. L. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1196.
- [61] P. Charisiadis, V. G. Kontogianni, C. G. Tsiafoulis, A. G. Tzakos, M. Siskos, I. P. Gerothanassis, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2014**, 19, 13643.
- [62] R. A. Fenner, J. O. Lephardt, *J. Agric. Food Chem.* **1981**, 29, 846.
- [63] J. Gierer, *Holzforschung* **1982**, 36, 43.
- [64] L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7355.
- [65] M. Wojdyr, *J Appl Crystallogr* **2010**, 43, 1126.
- [66] T. Yokoji, H. Matsubara, M. Satoh, *Rechargeable organic lithium-ion batteries using electron-deficient benzoquinones as positive-electrode materials with high discharge voltages*, **2014**.
- [67] m. Schnöbler, R. Goyal, E. Ivers-Tiffée **2014**, 2014.

Anhang

In den nachfolgenden Abschnitten A1, A2 und A3 sind alle relevanten Messwerte und simulierten Daten tabellarisch oder als Abbildung zusammengestellt. Im Abschnitt A1 werden die Messergebnisse zusammengefasst, die zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften verwendet wurden. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen, werden im Abschnitt A2 wiedergegeben. Abschnitt A3 zeigt die Simulationsdaten. Diese wurden der Übersichtlichkeit wegen an das Ende des Anhangs gelegt. Ansonsten folgen die Ergebnisdarstellungen in der Reihenfolge der jeweiligen Kapitel.

A1 Ergebnisse strukturelle Eigenschaften

A1.1 Elementaranalyse Ergebnisse

Die folgenden Screenshots zeigen die Ergebnisse der Elementaranalyse. Da sich im Verlauf dieser Arbeit die Arbeitsbezeichnungen der Proben geändert haben, wurde jede Tabelle mit den Probenbezeichnungen die in dieser Arbeit verwendet wurden ergänzt.

Probe TCI:

Nr. Name	C [%]	H [%]	S [%]
17 TCI1	51.40	4.890	2.202
18 TCI1	51.38	4.960	2.119
19 TCI1	51.54	4.929	2.038
Mittelwert	51.44	4.926	2.120

Probe T-BQ:

Nr. Name	C [%]	H [%]	S [%]
10 TCI 7	35.30	4.320	1.813
11 TCI 7	35.03	4.324	1.716
12 TCI 7	35.33	4.326	1.809
Mittelwert	35.22	4.323	1.779

T-A:

Nr. Name	C [%]	H [%]	S [%]
8 TCI 2	45.35	4.535	3.265
9 TCI 2	45.29	4.591	3.511
10 TCI 2	45.32	4.550	3.159
Mittelwert	45.32	4.558	3.312

T-A-BQ:

Nr. Name	C [%]	H [%]	S [%]
20 TCI3	44.41	4.835	1.375
21 TCI3	44.23	4.765	2.694
22 TCI3	44.47	4.803	1.901
Mittelwert	44.37	4.801	1.990

T-A-CA:

Nr. Name	C [%]	H [%]	S [%]
23 TCI4	43.26	4.756	1.880
24 TCI4	43.40	4.751	1.702
25 TCI4	43.35	4.762	1.670
Mittelwert	43.34	4.756	1.751

T-A-AQ I:

Nr. Name	C [%]	H [%]	S [%]
14 TCI6	47.13	4.174	1.430
15 TCI6	48.06	4.202	1.335
16 TCI6	47.75	4.177	1.972
Mittelwert	47.65	4.184	1.579

T-A-AQ II:

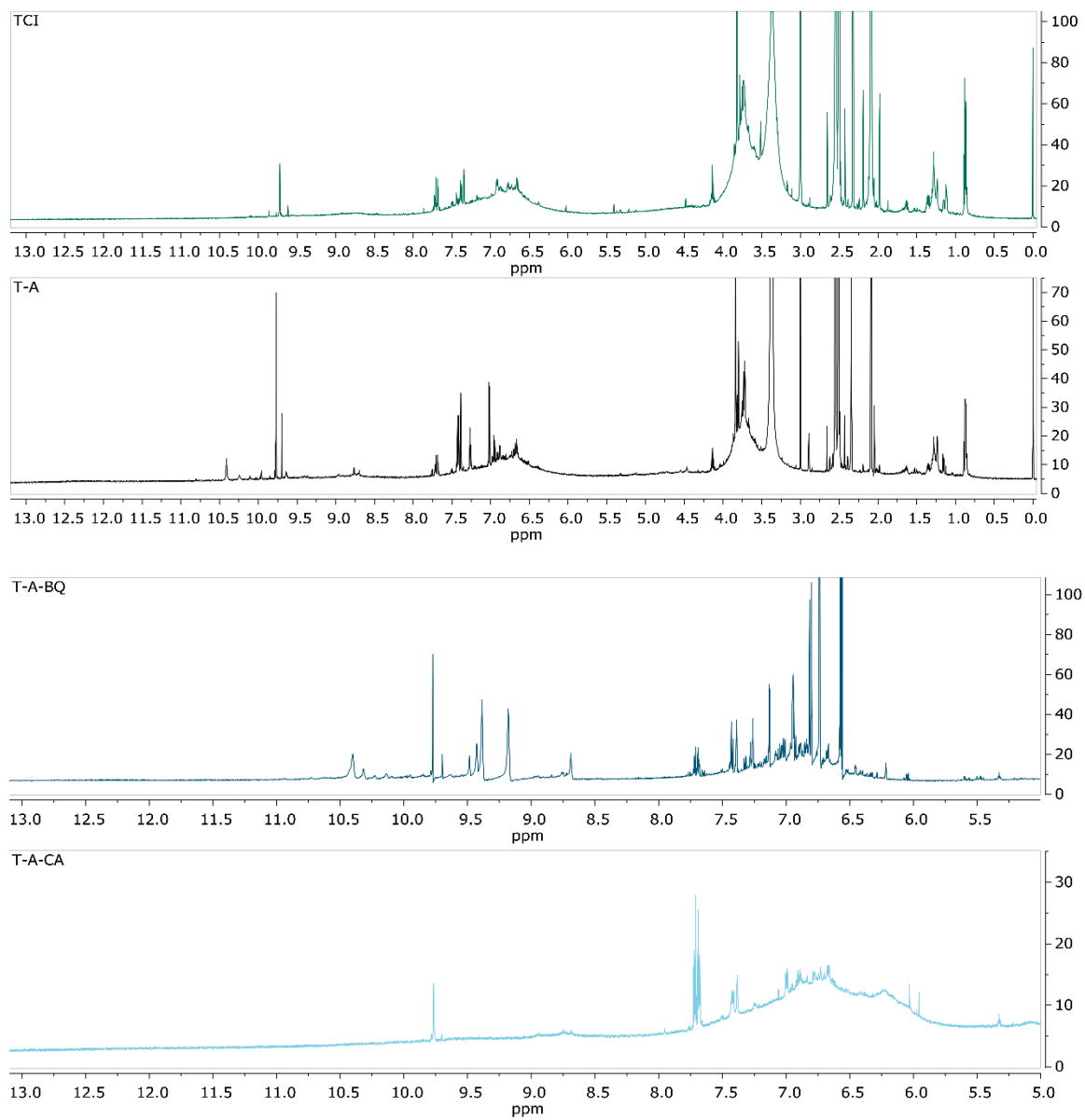
Nr. Name	C [%]	H [%]	S [%]
11 TCI 5	50.24	4.428	1.611
12 TCI 5	50.37	4.443	1.481
13 TCI 5	50.75	4.446	1.861
Mittelwert	50.45	4.439	1.651

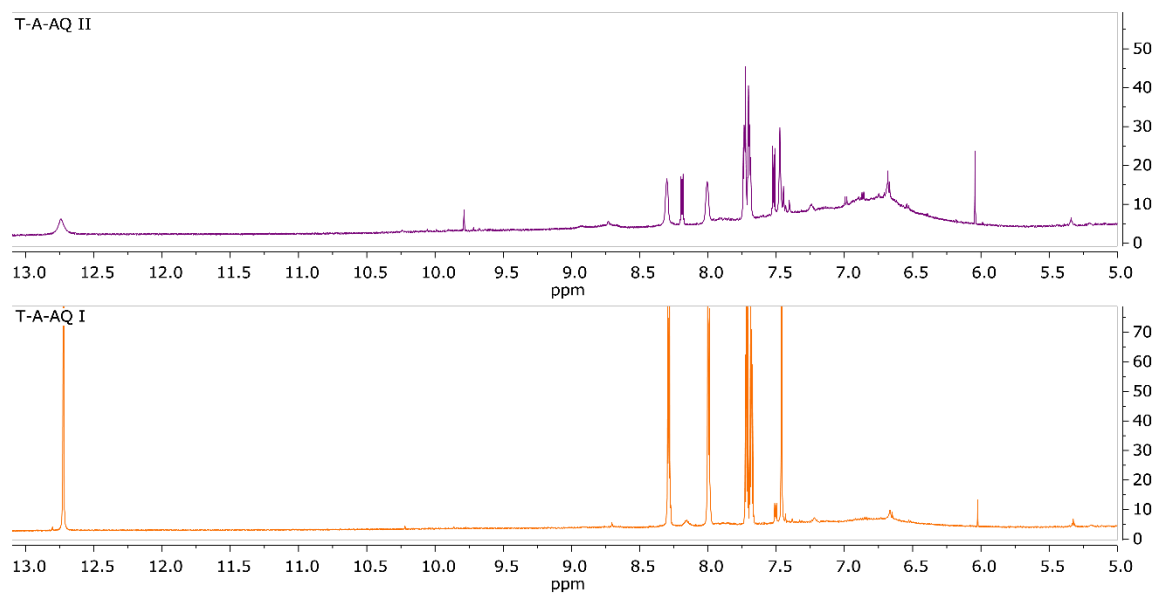
A1.2: Umschlagspunkte der OHZ-Titration.

Tabelle A-1: Zusammenfassung der Umschlagspunkte der Titration zu Bestimmung der OH-Kennzahlen.

Probenname	V1 / mL	V2 / mL	V3 / mL
1. Blindprobe	39,025	39,542	39,494
TCI	37,301	36,837	37,144
T-A	36,011	36,837	36,068
2. Blindprobe	37,6111	41,667	39,689
T-A-CA	38,681	37,485	37,932
T-BQ	36,975	36,403	37,031
T-A-BQ	37,521	37,031	37,582
3. Blindprobe	39,293	39,786	39,478
T-A-AQ I	38,693	38,665	38,664
T-A-AQ II	37,514	36,346	36,6140

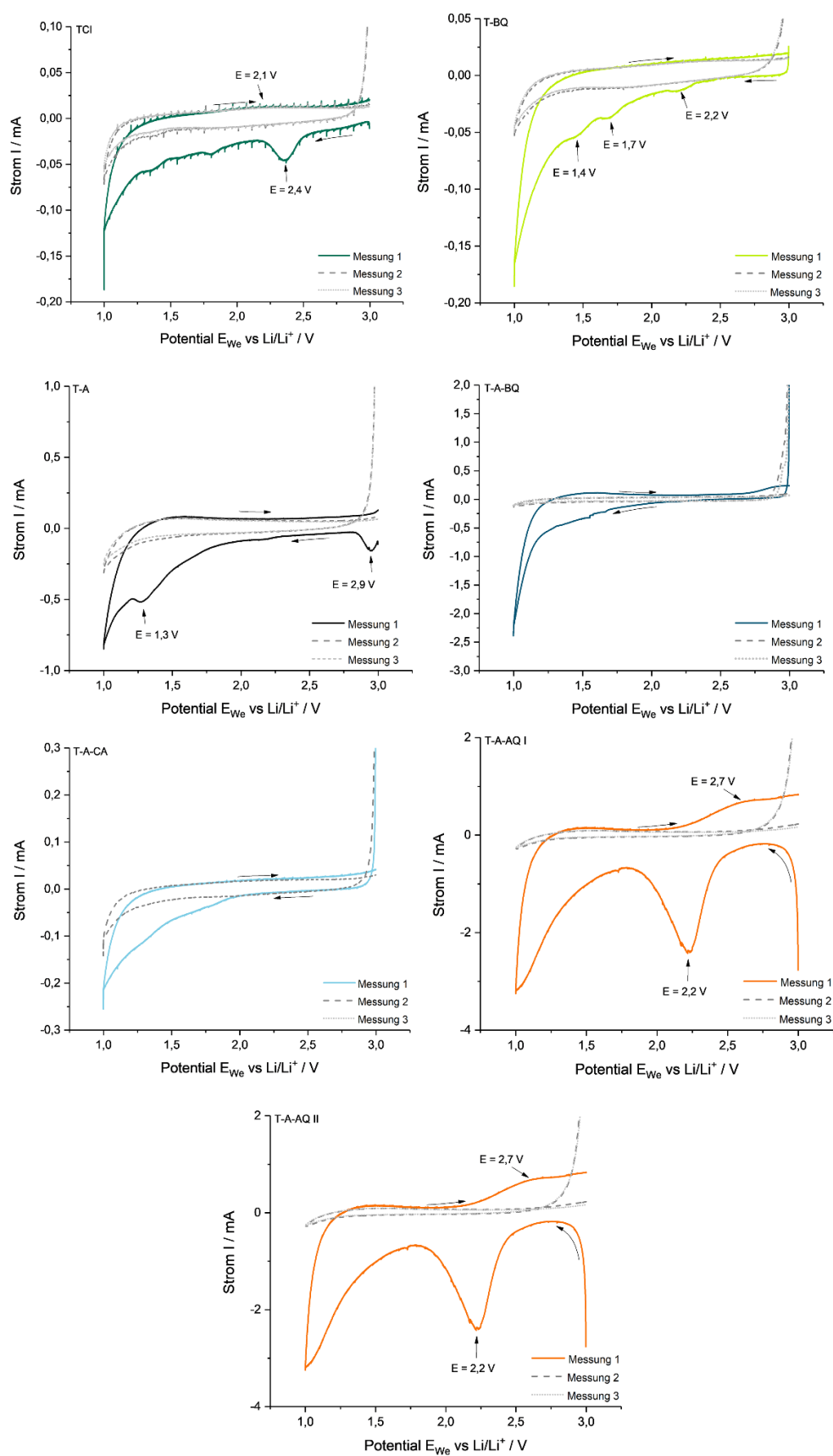
A1.3: Gesamtdarstellung der ^1H -NMR Spektren der Proben





A2: Ergebnisse elektrochemische Messungen

A2.1: Zusammenfassung der Cyclovoltammogramme.

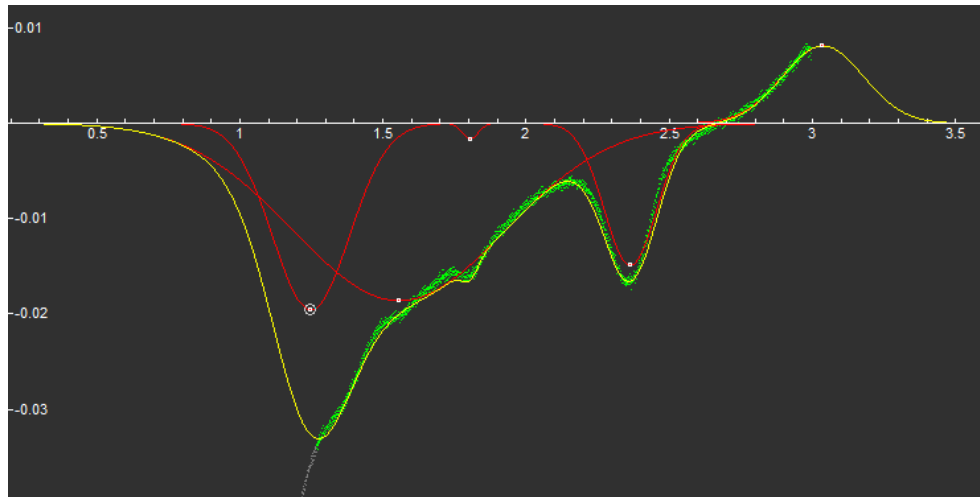


A2.3: Bestimmung der Peakpotentiale mit Hilfe des Programms Fityk

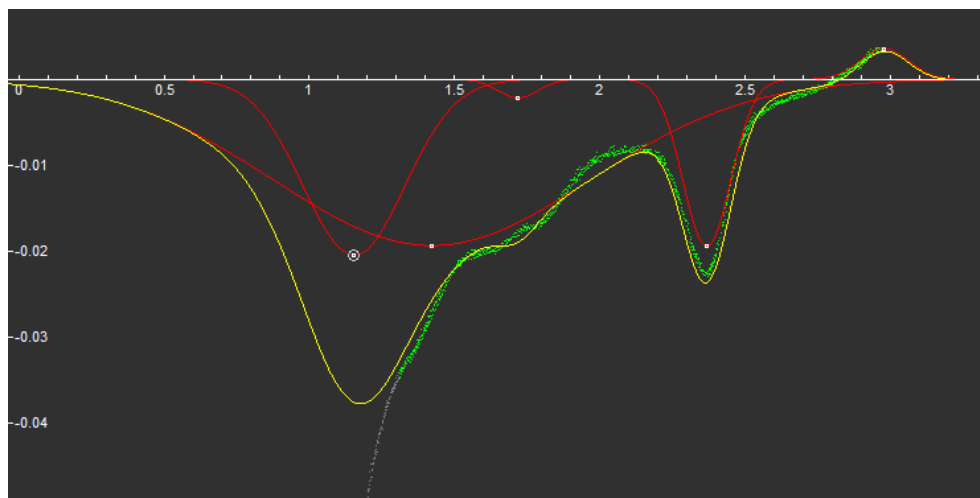
Die folgenden Abbildungen zeigen die Anpassungen die mit Hilfe des Programms Fityk durchgeführt wurden. Die grün gepunkteten Linien sind der Mittelwerte der Hin- und Rückläufe, die roten Linien sind die zu vermutenden Peaks und die gelben Linien sind die mit diesen Peaks angepassten Verläufe.

A2.3.1 Peak Fit der Probe TCI

Zelle 1

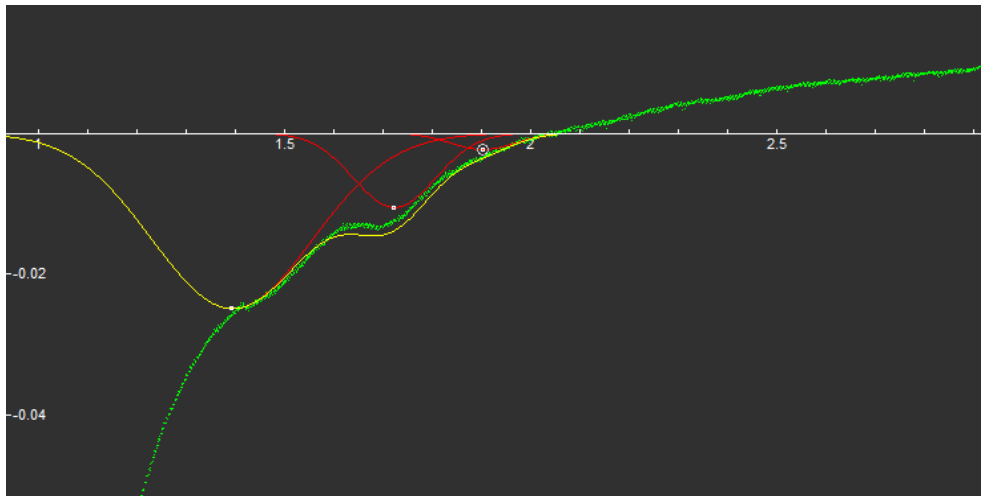


Zelle 2

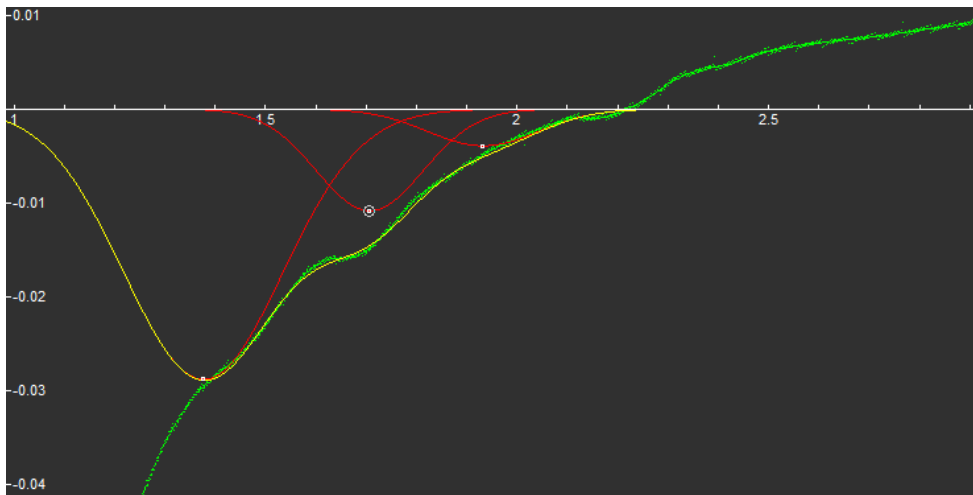


A2.3.3 Peak Fit der Probe T-BQ

Zelle 1

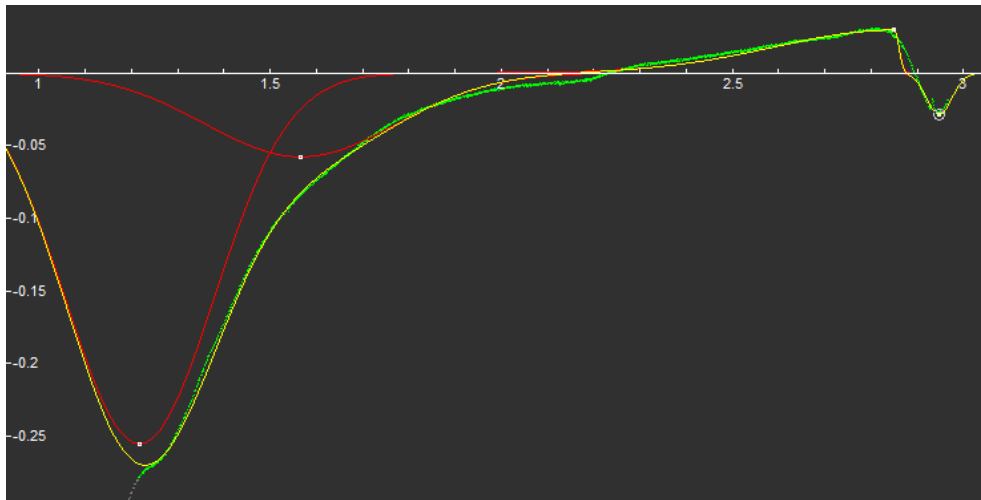


Zelle 2

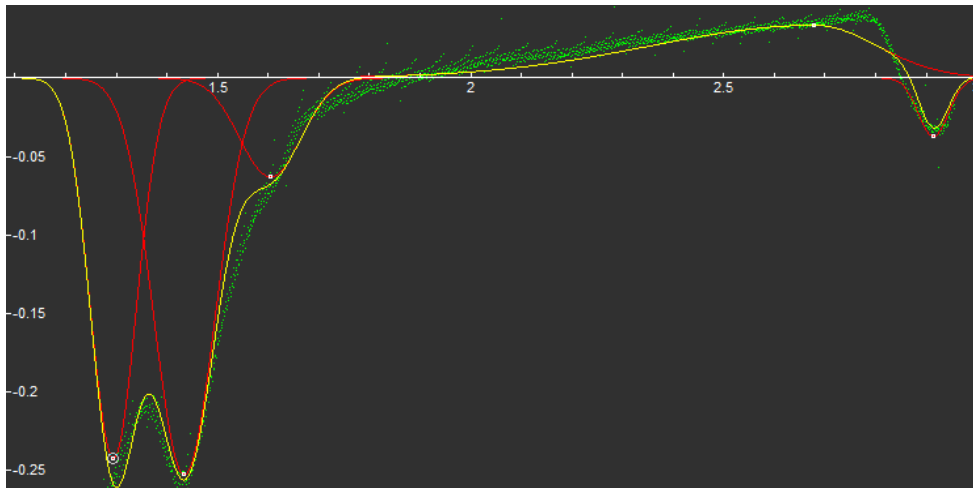


A2.3.3 Peak Fit der Probe T-A

Zelle 1

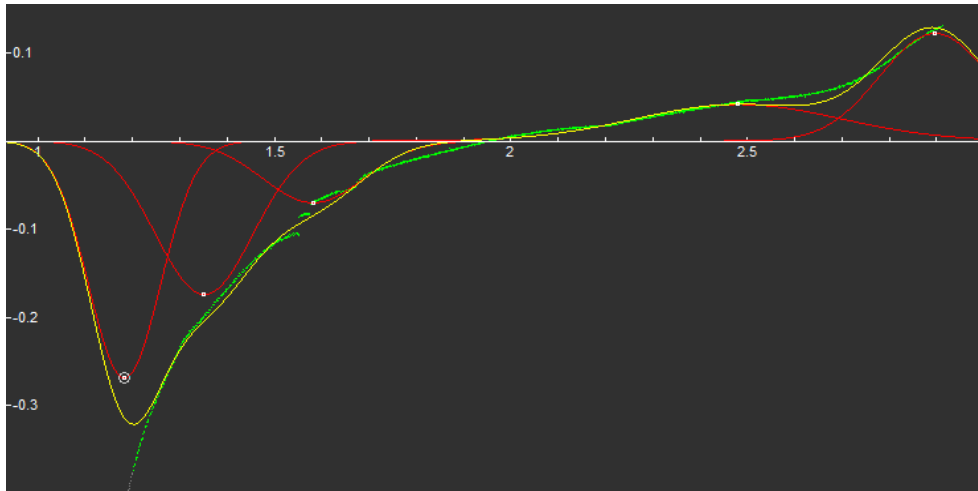


Zelle 2

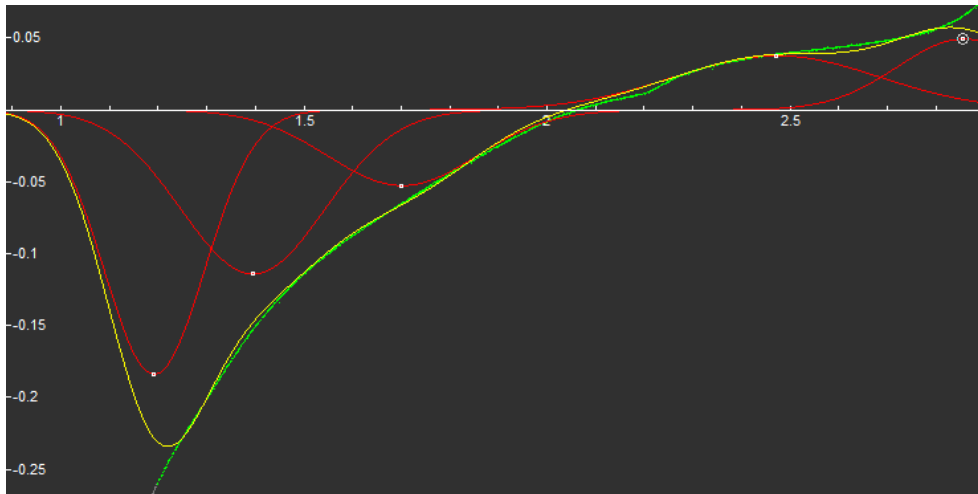


A2.3.4 Peak Fit der Probe T-A-BQ

Zelle 1

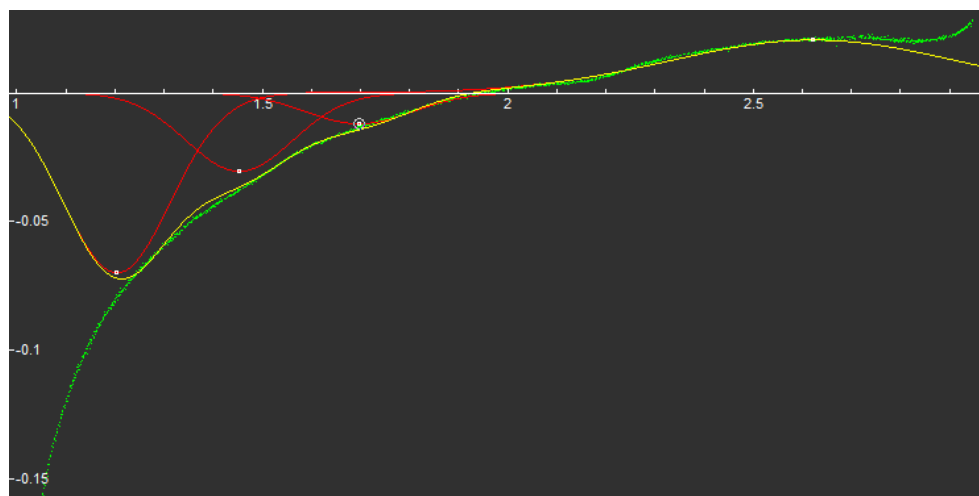


Zelle 2

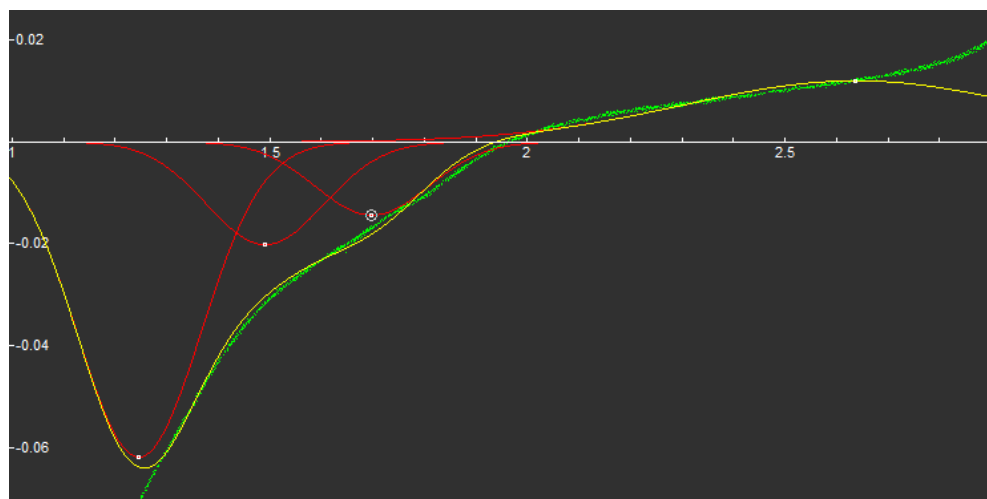


A2.3.5 Peak Fit der Probe T-A-CA

Zelle 1

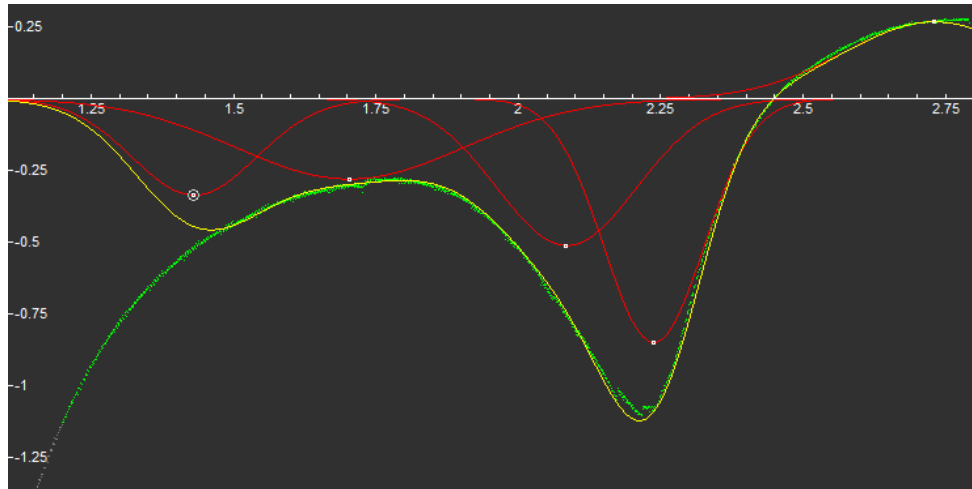


Zelle 2

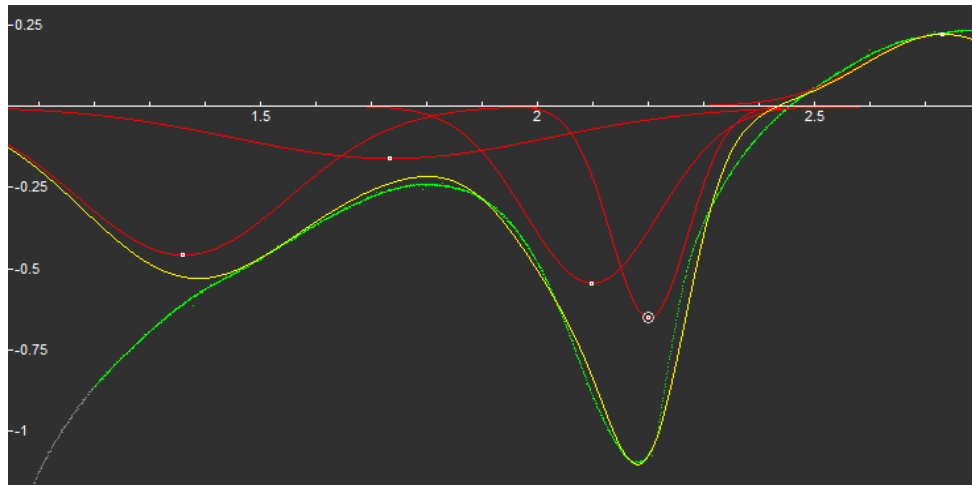


A2.3.6 Peak Fit der Probe T-A-AQI

Zelle 1

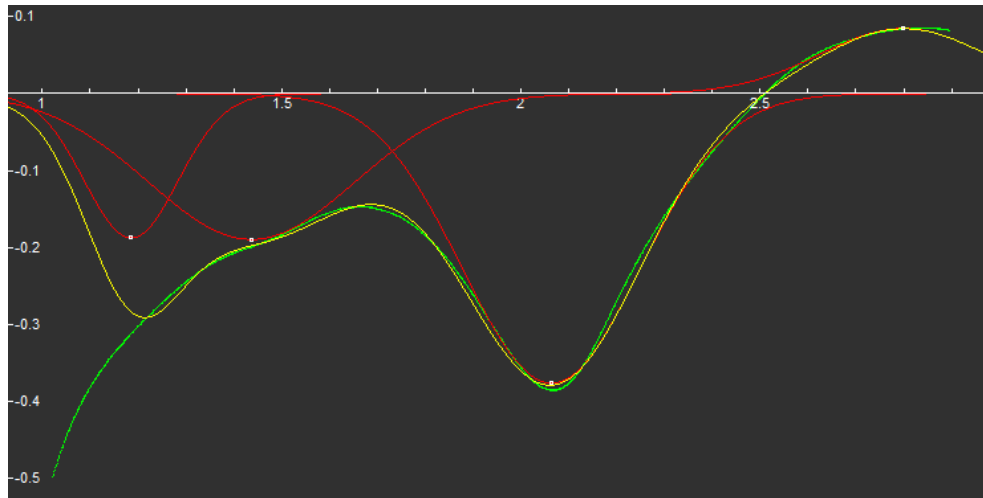


Zelle 2

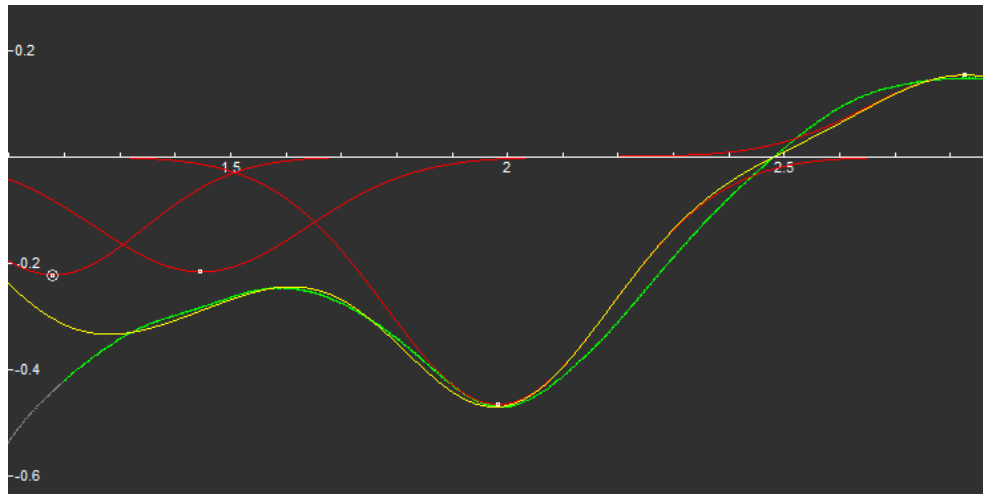


A2.3.7 Peak Fit der Probe T-A-AQII

Zelle 1



Zelle 2



A2.4: Zusammenfassung der Entladekapazitäten nach 1, 2, 20, 60 und 100 Zyklen.

Tabelle A-2: Zusammenfassung der Entladekapazitäten als Funktion der Zyklenzahl

Probe	1 .Zyklus	2 .Zyklus	20. Zyklus	60. Zyklus	100. Zyklus
TCI	0,326 mAh/g	0,112 mAh/g	0,054 mAh/g	0,044 mAh/g	0,042 mAh/g
T-BQ	2,754 mAh/g	0,808 mAh/g	0,309 mAh/g	0,237 mAh/g	0,231 mAh/g
T-A	3,746 mAh/g	1,866 mAh/g	0,539 mAh/g	0,284 mAh/g	0,246 mAh/g
T-A-BQ	11,397 mAh/g	3,019 mAh/g	0,888 mAh/g	0,675 mAh/g	0,622 mAh/g
T-A-CA	0,932 mAh/g	0,349 mAh/g	0,0,152 mAh/g	0,159 mAh/g	0,158 mAh/g
T-A-AQ I	0,929 mAh/g	0,721 mAh/g	0,261 mAh/g	0,180 mAh/g	0,160mAh/g
T-A-AQ II	51,413 mAh/g	4,689 mAh/g	0,897 mAh/g	0,582 mAh/g	0,453 mAh/g

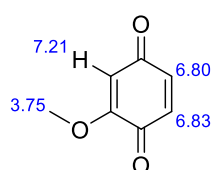
A3: Simulationsdaten

Die hier gezeigten Berichte mit den Simulationsdaten bestehen aus jeweils drei Abschnitten. Der erste Abschnitt zeigt das Molekül mit den jeweiligen Signalen und den damit verbundenen chemischen Verschiebungen. Anschließend folgt eine Abbildung des simulierten Spektrums. Der dritte Teil besteht aus einer Tabelle mit den jeweiligen Prognosen der jeweiligen ^1H -NMR-signale der jeweiligen Molekülgruppen.

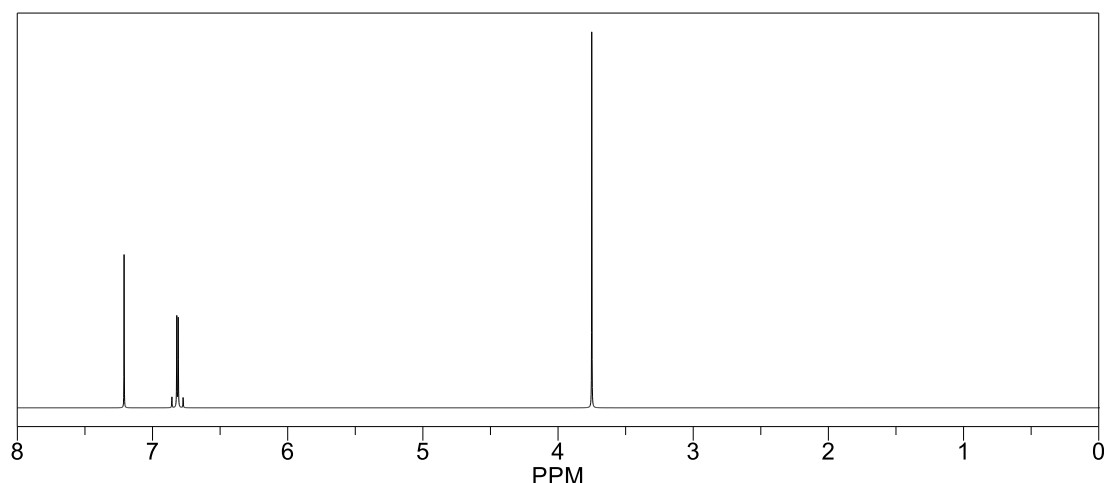
A3.1: Simulationen von ^1H -NMR Spektren der Chinonreste

A3.1.1 Simulation ^1H -NMR Spektren des Benzochinonrestes

ChemNMR ^1H Estimation BQ



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough

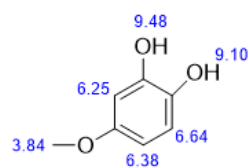


Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

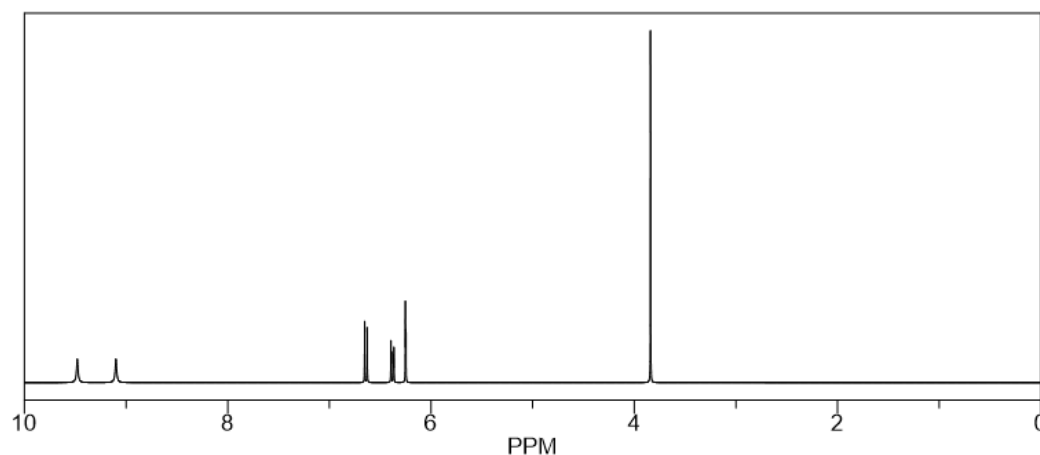
Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH	6,83	6,78 0,05	p-benzochinon general corrections
CH	6,80	6,78 0,02	p-benzochinon general corrections
CH3	3,75	0,86 2,64	methyl 1 alpha -O-C=C
		0,25	general corrections
H	7,21	6,78 -1,07 1,50	p-benzochinon 1 -O-C cis from 1-ethylene general corrections

^1H NMR Coupling Constant Prediction

shift	atom index	coupling partner.	constant and vector
6,83	3	4	10,9 H-C=C-H
6,80	4	3	10,9 H-C=C-H
3,75	11		
7,21	9		

A3.1.2 Simulation ^1H -NMR Spektren des Chatecholrestes

Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



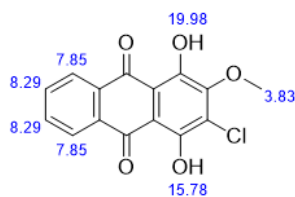
Protocol of the ^1H -NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH	9,48	4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH	9,10	4,20	alcohol
		4,42	1 -1:C*C*C*C(OC)*C*C*1
		0,48	general corrections
CH	6,25	7,26	1-benzene
		-0,38	1 -O-C
		-0,53	1 -O
		-0,17	1 -O
		0,07	general corrections
CH	6,38	7,26	1-benzene
		-0,38	1 -O-C
		-0,44	1 -O
		-0,17	1 -O
		0,11	general corrections
CH	6,64	7,26	1-benzene
		0,00	1 -O-C
		-0,17	1 -O
		-0,53	1 -O
		0,08	general corrections
CH3	3,84	0,86	methyl
		2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,11	general corrections

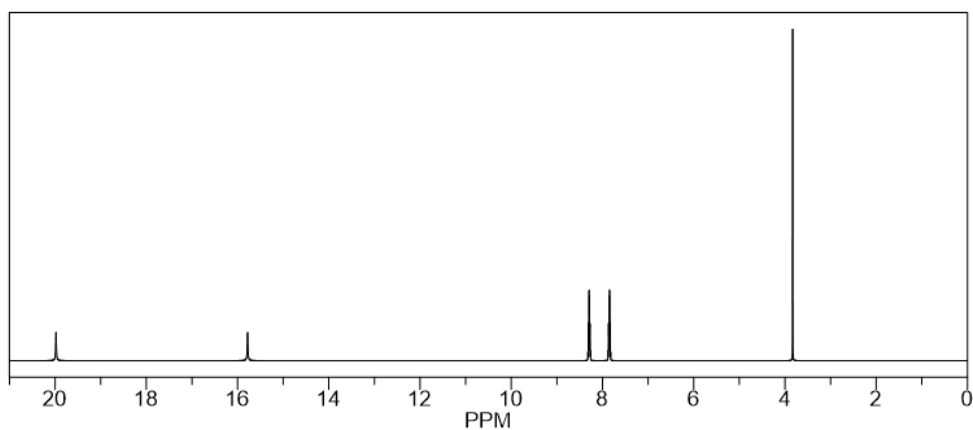
^1H NMR Coupling Constant Prediction

shift	atom index	coupling partner.	constant and vector
9,48	7		
9,10	10		
6,25	2		
		4	1,5 H-C*C*C-H
6,38	4		
		5	7,5 H-C*C-C-H
		2	1,5 H-C*C*C-C-H
6,64	5		
		4	7,5 H-C*C-C-H
3,84	9		

A3.1.3 Simulation ¹H-NMR Spektren des 2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion-Restes



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



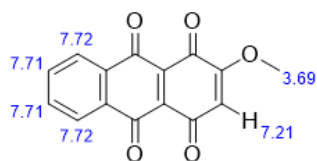
Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH 15,78		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1
		0,58	general corrections
OH 19,98		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1
		4,78	general corrections
CH 7,85		7,26	1-benzene
		0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,05	general corrections
CH 7,85		7,26	1-benzene
		0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,05	general corrections
CH 8,29		7,26	1-benzene
		0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,74	general corrections
CH 8,29		7,26	1-benzene
		0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,74	general corrections
CH3 3,83		0,86	methyl
		2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
		0,10	general corrections

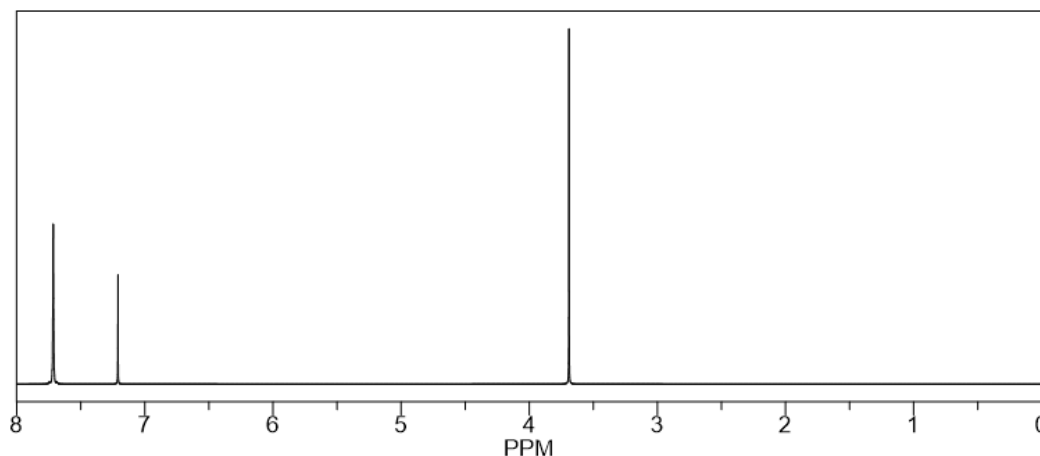
¹H NMR Coupling Constant Prediction

shift atom index coupling partner. constant and vector

15,78	18				
19,98	17				
7,85	4				
		3	7,5	H-C*C-H	
		2	1,5	H-C*CH*C-H	
7,85	1				
		2	7,5	H-C*C-H	
		3	1,5	H-C*CH*C-H	
8,29	3				
		4	7,5	H-C*C-H	
		2	7,5	H-C*C-H	
		1	1,5	H-C*CH*C-H	
8,29	2				
		1	7,5	H-C*C-H	
		3	7,5	H-C*C-H	
		4	1,5	H-C*CH*C-H	
3,83	20				

A3.1.4 Simulation ^1H -NMR Spektren des 2-Chloranthracen-1,4,9,10-tetraon Restes

Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



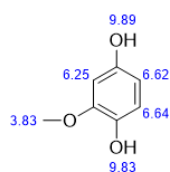
Protocol of the ^1H -NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH 7,72		7,26	1-benzene
		0,55	1 -C=O
		0,19	1 -C=O
		-0,28	general corrections
CH 7,72		7,26	1-benzene
		0,19	1 -C=O
		0,55	1 -C=O
		-0,28	general corrections
CH 7,71		7,26	1-benzene
		0,19	1 -C=O
		0,28	1 -C=O
		-0,02	general corrections
CH 7,71		7,26	1-benzene
		0,28	1 -C=O
		0,19	1 -C=O
		-0,02	general corrections
CH3 3,69		0,86	methyl
		2,64	1 alpha -O-C=C
		0,19	general corrections
H 7,21		6,78	p-benzochinon
		-1,07	1 -O-C cis from 1-ethylene
		1,50	general corrections

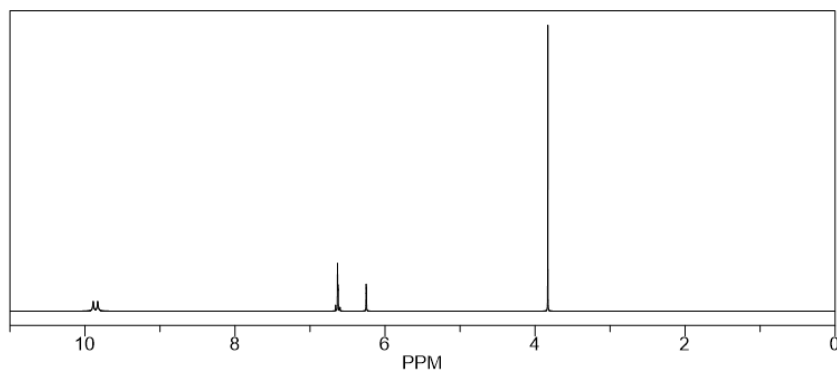
^1H NMR Coupling Constant Prediction

shift	atom index	coupling partner.	constant and vector
7,72	1	2	7,5 H-C*C-H
		3	1,5 H-C*CH*C-H
7,72	4	3	7,5 H-C*C-H
		2	1,5 H-C*CH*C-H
7,71	2	1	7,5 H-C*C-H
		3	7,5 H-C*C-H
		4	1,5 H-C*CH*C-H
7,71	3	4	7,5 H-C*C-H
		2	7,5 H-C*C-H
		1	1,5 H-C*CH*C-H
3,69	20		
7,21	21		

A3.1.5 Simulation ^1H -NMR Spektren des Hydrochinons



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



Protocol of the ^1H -NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Protocol of the ^1H -NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH 9,83		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,83	general corrections
OH 9,89		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,89	general corrections
CH 6,25		7,26	1-benzene
		-0,38	1 -O-C
		-0,17	1 -O
		-0,53	1 -O
		0,07	general corrections
CH 6,64		7,26	1-benzene
		0,00	1 -O-C
		-0,53	1 -O
		-0,17	1 -O
		0,08	general corrections
CH 6,62		7,26	1-benzene
		-0,32	1 -O-C
		-0,17	1 -O
		-0,53	1 -O
		0,38	general corrections
CH3 3,83		0,86	methyl
		2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
		0,10	general corrections

^1H NMR Coupling Constant Prediction

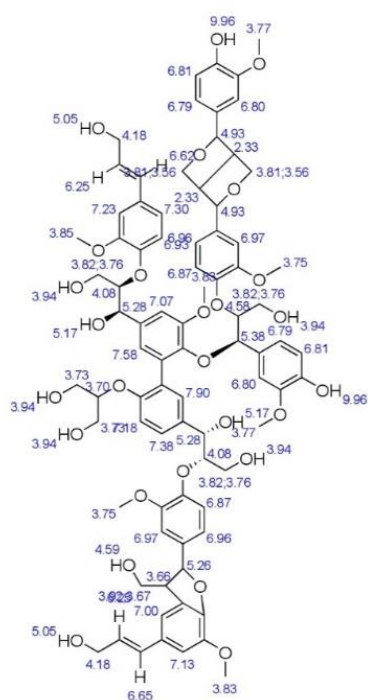
shift	atom index	coupling partner.	constant and vector
9,83	8		
9,89	7		
6,25	2	6 1,5	H-C*C*C-H
6,64	5	6 7,5	H-C*C-H
6,62	6	5 7,5	H-C*C-H
		2 1,5	H-C*C*C-H
3,83	10		

A3.2: Simulationen von ^1H -NMR Spektren der jeweiligen Derivate

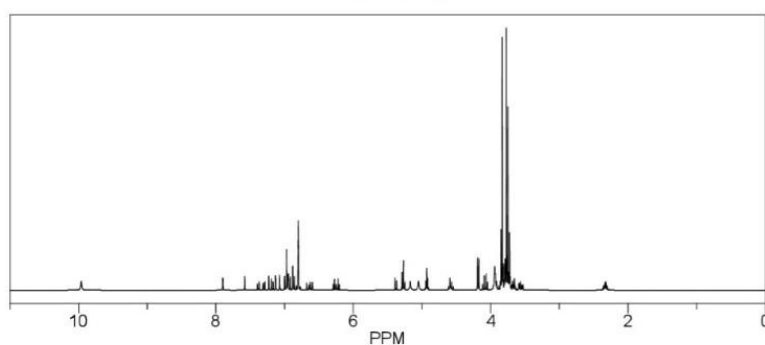
Hier werden die Ergebnisse der Simulationen mittels *ChemDraw Pro* vorgestellt. Zuerst wurde ein Ausschnitt mit den wichtigsten Verbindungen im Lignin gewählt und das Spektrum simuliert. Anschließend wurden an bestimmten Punkten Hydrochinon, Brenzcatechin, 1,4-Dihydroxyanthracen-9,10-dion und 2-Chlor-1,4-dihydroxyanthracen-9,10-dion angeknüpft und erneut simuliert.

A 3.2.1 Simulation Lignin

ChemNMR ^1H Estimation Lignin Grundstruktur



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH	9,96	4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,96	general corrections
OH	9,96	4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,96	general corrections
OH	4,59	4,20	alcohol
		0,85	1 -CCC*R
		-0,46	general corrections
OH	5,17	4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH	5,17	4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH	3,94	4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH	3,94	4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH	3,94	4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH	3,94	4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH	3,94	4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH	5,05	4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
OH	5,05	4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
CH	4,93	3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH	4,93	3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH	5,26	1,50	methine
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
		2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		-0,10	1 beta -C
CH2	3,81;3,565000	3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH2	3,81;3,565000	3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH	2,33	1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH	2,33	1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH	3,66	1,50	methine
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
		0,00	1 beta -O
CH	7,00	7,26	1-benzene
		0,00	1 -O-C
		0,04	1 -C(C)C
		-0,32	1 -O-C
		0,04	1 -C=C
		-0,02	general corrections

Anhang

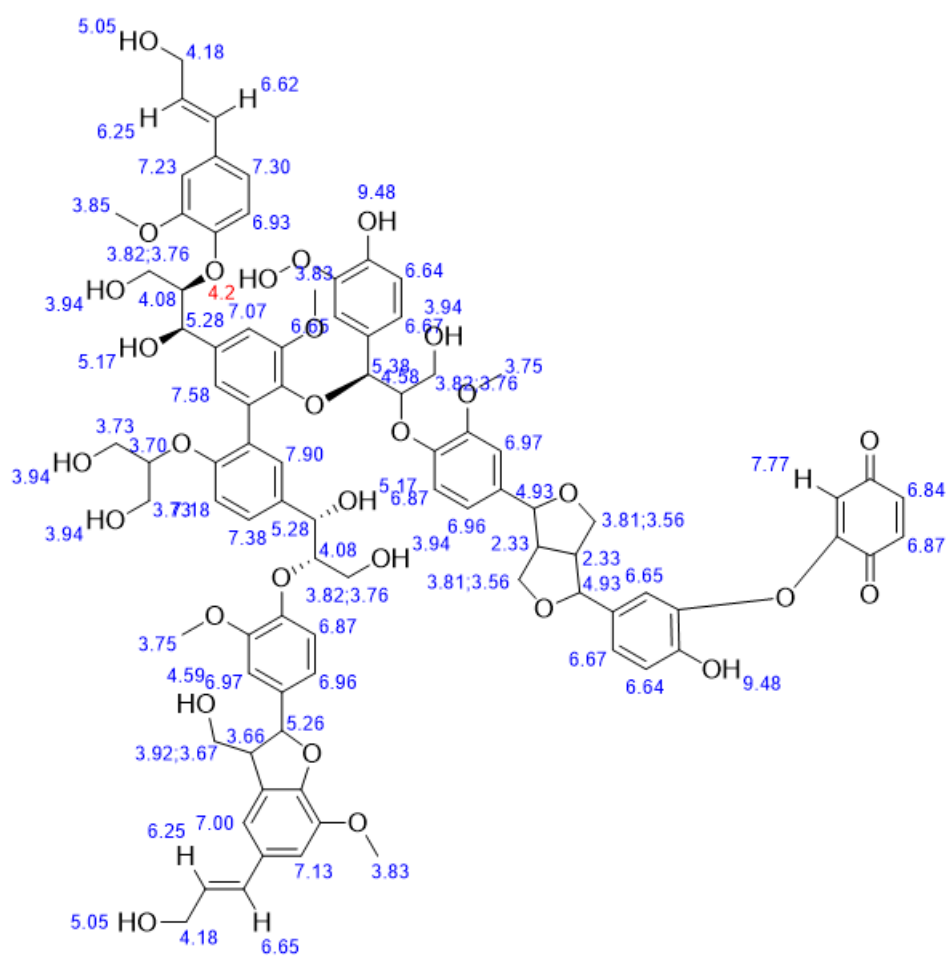
CH 7,23	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,31	general corrections
CH 6,93	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	-0,05	1 -C=C
	0,10	general corrections
CH 6,97	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,80	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	-0,17	1 -O
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,97	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 7,58	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
CH 7,13	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,10	1 -C(C)C
	-0,38	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
CH 7,07	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
CH 6,80	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	-0,17	1 -O
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 7,90	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
CH 7,30	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,32	general corrections
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 6,81	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,53	1 -O
	0,03	1 -C-O
	0,05	general corrections
CH 7,18	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,19	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections

CH 6,81	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,53	1 -O
	0,03	1 -C-O
	0,05	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,79	7,26	1-benzene
	-0,32	1 -O-C
	-0,17	1 -O
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 7,38	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,79	7,26	1-benzene
	-0,32	1 -O-C
	-0,17	1 -O
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH2 3,92;3,675000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,29	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
CH 5,38	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 4,58	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 3,70	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections

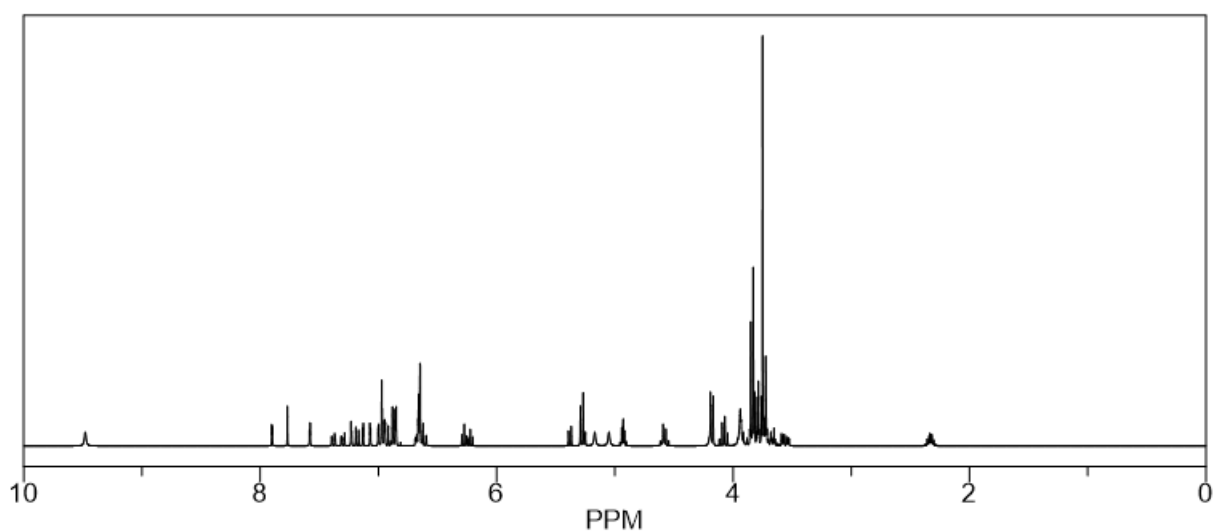
Anhang

CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,77	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,04	general corrections
CH3 3,77	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,04	general corrections
CH3 3,85	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,12	general corrections
H 6,65	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
	0,03	general corrections
H 6,62	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem

A 3.2.2 Simulation Lignin mit BQ

ChemNMR ¹H Estimation Lignin BQ

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Anhang

Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH 4,2		4,20	alcohol
		?	1 unknown substituent(s)
			-> 1 increment(s) not found
OH 9,48		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH 9,48		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH 4,59		4,20	alcohol
		0,85	1 -CCC*R
		-0,46	general corrections
OH 5,17		4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH 5,17		4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 5,05		4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
OH 5,05		4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
CH 4,93		3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 4,93		3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 5,26		1,50	methine
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
		2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		-0,10	1 beta -C
CH2 3,81;3,565000		3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH2 3,81;3,565000		3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH 2,33		1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 2,33		1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine

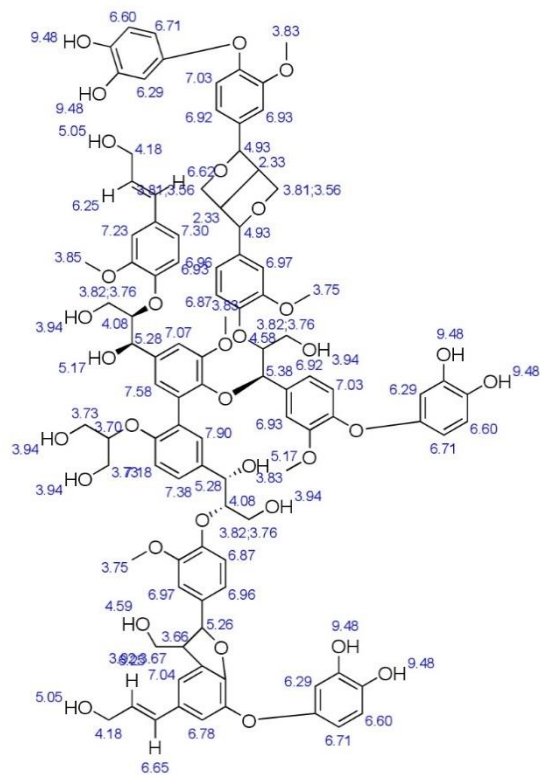
CH 3,66	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
CH 7,00	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,04	1 -C(C)C
	-0,32	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	-0,02	general corrections
CH 7,23	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,31	general corrections
CH 6,93	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	-0,05	1 -C=C
	0,10	general corrections
CH 6,65	7,26	1-benzene
	-0,53	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,97	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,97	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 7,58	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
CH 7,13	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,10	1 -C(C)C
	-0,38	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,31	general corrections
CH 6,65	7,26	1-benzene
	-0,53	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 7,07	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 7,90	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
CH 7,30	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,32	general corrections
CH 6,87	6,78	p-benzochinon
	0,09	general corrections
CH 6,84	6,78	p-benzochinon
	0,06	general corrections
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections

Anhang

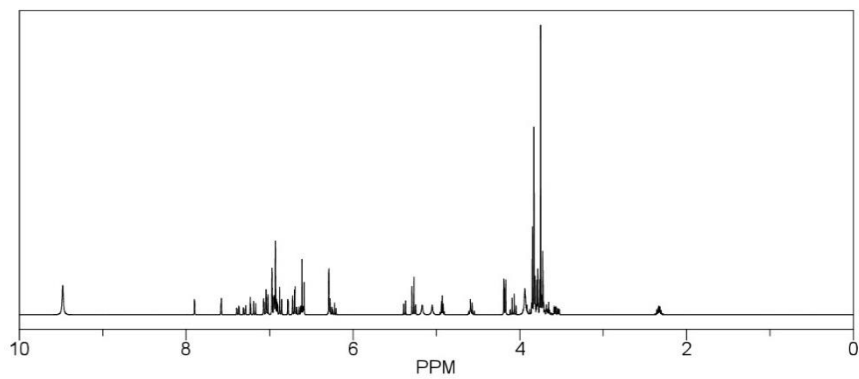
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 6,64	7,26	1-benzene
	-0,17	1 -O
	-0,53	1 -O
	0,03	1 -C-O
	0,05	general corrections
CH 7,18	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,19	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 6,64	7,26	1-benzene
	-0,17	1 -O
	-0,53	1 -O
	0,03	1 -C-O
	0,05	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,67	7,26	1-benzene
	-0,44	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 7,38	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,67	7,26	1-benzene
	-0,44	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH2 3,92;3,675000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,29	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
CH 5,38	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 4,58	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 3,70	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O

	0,00	1 beta -O
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,85	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,12	general corrections
H 7,77	6,78	p-benzochinon
	-0,51	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1 cis from 1-ethylene
	1,50	general corrections
H 6,65	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
	0,03	general corrections
H 6,62	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem

A 3.2.3 Simulation Lignin mit CA

ChemNMR ¹H Estimation Lignin CA

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH 9,48		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH 9,48		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH 9,48		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH 9,48		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH 9,48		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH 9,48		4,20	alcohol
		4,80	1 -C*R
		0,48	general corrections
OH 4,59		4,20	alcohol
		0,85	1 -CCC*R
		-0,46	general corrections
OH 5,17		4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH 5,17		4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 5,05		4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
OH 5,05		4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
CH 4,93		3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 4,93		3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 5,26		1,50	methine
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
		2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		-0,10	1 beta -C
CH2 3,81;3,565000		3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH2 3,81;3,565000		3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH 2,33		1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 2,33		1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine

Anhang

CH 3,66	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -0-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
CH 7,04	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,04	1 -C(C)C
	-0,28	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,04	1 -C=C
	-0,02	general corrections
CH 6,29	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,53	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,07	general corrections
CH 6,29	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,53	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,07	general corrections
CH 6,29	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,53	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,07	general corrections
CH 7,23	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,31	general corrections
CH 6,93	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	-0,05	1 -C=C
	0,10	general corrections
CH 6,93	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,97	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,97	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 7,58	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
CH 6,78	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,10	1 -C(C)C
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,04	1 -C=C
	-0,08	general corrections
CH 7,07	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,93	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections

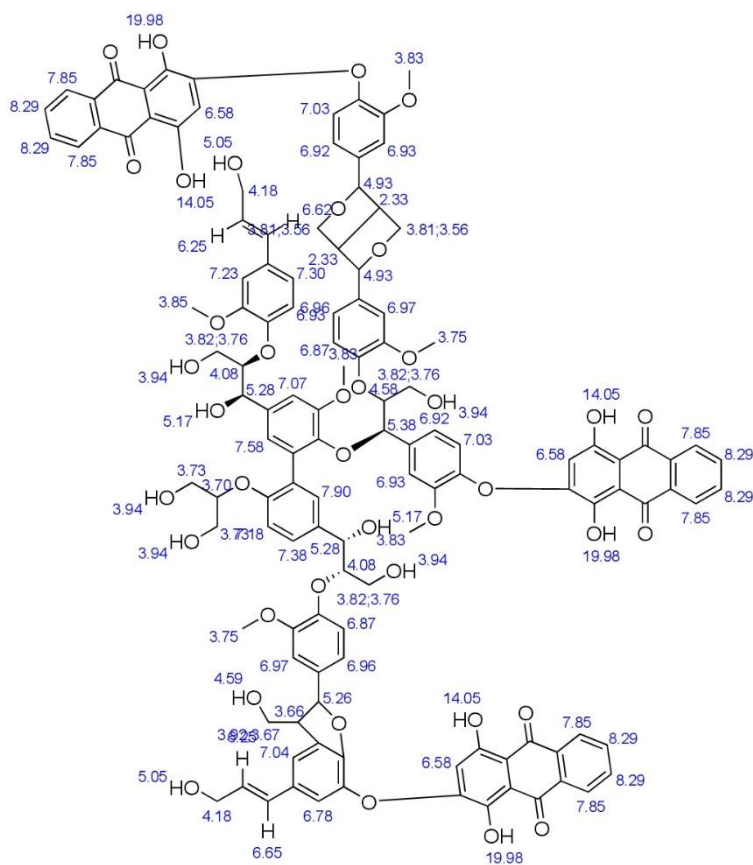
CH 7,90	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
CH 7,30	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,32	general corrections
CH 6,71	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,44	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,40	general corrections
CH 6,71	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,44	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,40	general corrections
CH 6,71	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,44	1 -O
	-0,17	1 -O
	0,40	general corrections
CH 6,60	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,17	1 -O
	-0,53	1 -O
	0,08	general corrections
CH 6,60	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,17	1 -O
	-0,53	1 -O
	0,08	general corrections
CH 6,60	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,17	1 -O
	-0,53	1 -O
	0,08	general corrections
CH 7,03	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 7,03	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 7,18	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,19	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 6,92	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections

Anhang

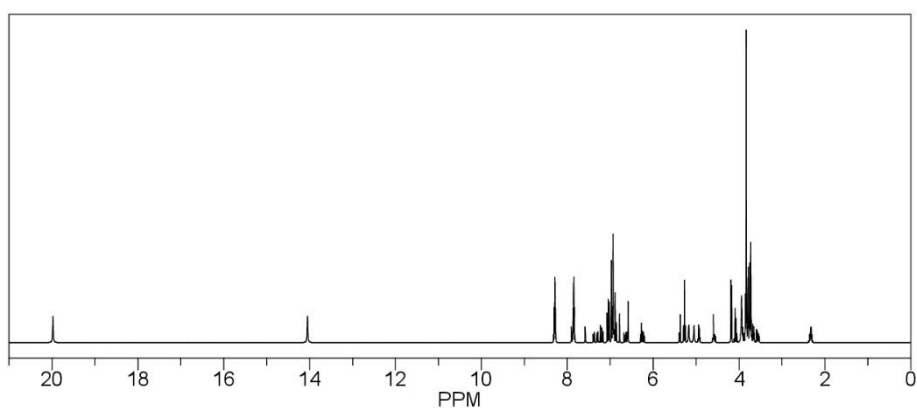
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,92	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 7,38	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH2 3,92;3,675000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,29	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
CH 5,38	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 4,58	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 3,70	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections

CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,85	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,12	general corrections
H 6,65	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
	0,03	general corrections
H 6,62	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem

A 3.2.4 Simulation Lignin mit AQ I

ChemNMR ^1H Estimation Lignin AQ I

Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH 19,98		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1
		4,78	general corrections
OH 19,98		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1
		4,78	general corrections
OH 19,98		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1
		4,78	general corrections
OH 14,05		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1
		-1,15	general corrections
OH 14,05		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1
		-1,15	general corrections
OH 14,05		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1
		-1,15	general corrections
OH 4,59		4,20	alcohol
		0,85	1 -CCC*R
		-0,46	general corrections
OH 5,17		4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH 5,17		4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 5,05		4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
OH 5,05		4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
CH 4,93		3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 4,93		3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 5,26		1,50	methine
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
		2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		-0,10	1 beta -C
CH2 3,81;3,565000		3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH2 3,81;3,565000		3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH 2,33		1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 2,33		1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine

Anhang

CH 3,66	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -0-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
CH 7,04	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,04	1 -C(C)C
	-0,28	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,04	1 -C=C
	-0,02	general corrections
CH 6,58	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,17	1 -O
	-0,53	1 -O
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,07	general corrections
CH 6,58	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,17	1 -O
	-0,53	1 -O
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,07	general corrections
CH 6,58	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,17	1 -O
	-0,53	1 -O
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,07	general corrections
CH 7,23	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,31	general corrections
CH 6,93	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	-0,05	1 -C=C
	0,10	general corrections
CH 6,93	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,97	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 6,97	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 7,58	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
CH 6,78	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,10	1 -C(C)C
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,04	1 -C=C
	-0,08	general corrections
CH 7,07	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections

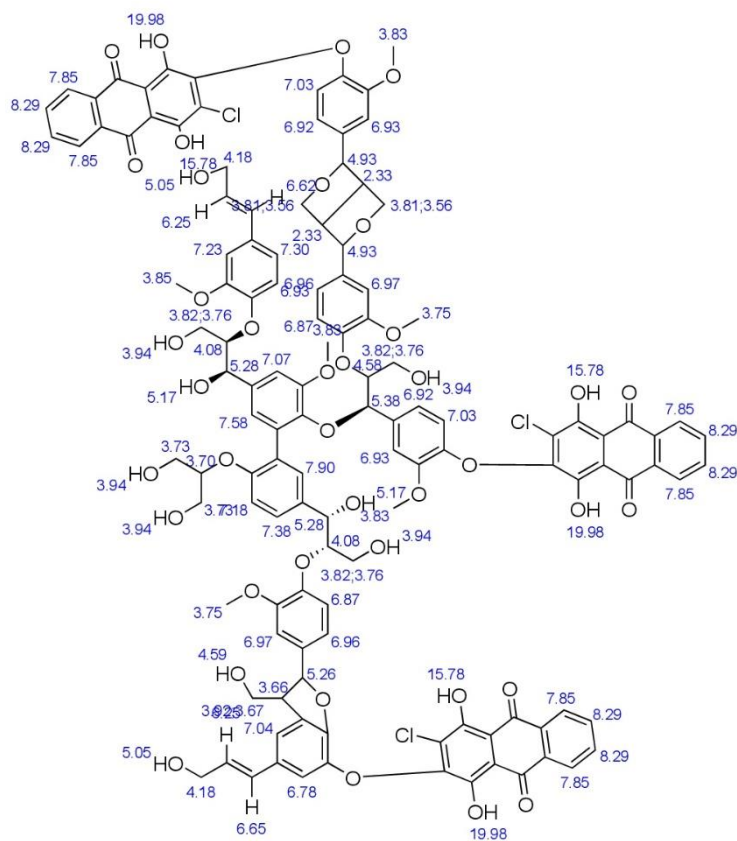
CH 6,93	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
CH 7,90	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
CH 7,30	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,32	general corrections
CH 7,03	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 7,03	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 7,18	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,19	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 6,92	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections

Anhang

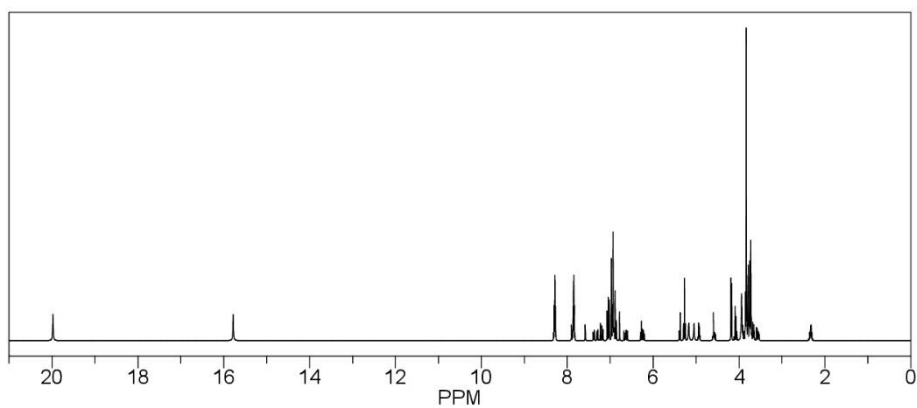
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 6,92	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 7,38	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH2 3,92;3,675000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,29	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
CH 5,38	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 4,58	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 3,70	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O

CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,85	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,12	general corrections
H 6,65	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
	0,03	general corrections
H 6,62	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem

A 3.2.5 Simulation Lignin mit AQ II

ChemNMR ^1H Estimation Lignin AQ II

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH 15,78		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*(C=O)*C*C*C*C*1
		0,58	general corrections
OH 15,78		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*(C=O)*C*C*C*C*1
		0,58	general corrections
OH 15,78		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*(C=O)*C*C*C*C*1
		0,58	general corrections
OH 19,98		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*(C=O)*C*C*C*C*1
		4,78	general corrections
OH 19,98		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*(C=O)*C*C*C*C*1
		4,78	general corrections
OH 19,98		4,20	alcohol
		11,00	1 -1:C*(C=O)*C*C*C*C*1
		4,78	general corrections
OH 4,59		4,20	alcohol
		0,85	1 -CCC*R
		-0,46	general corrections
OH 5,17		4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH 5,17		4,20	alcohol
		1,10	1 -C-C*R
		-0,13	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 3,94		4,20	alcohol
		0,20	1 -CC(O)CO
		-0,46	general corrections
OH 5,05		4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
OH 5,05		4,20	alcohol
		0,75	1 -CC=C
		0,10	general corrections
CH 4,93		3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 4,93		3,75	tetrahydrofuran
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 5,26		1,50	methine
		1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
		2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		-0,10	1 beta -C
CH2 3,81;3,565000		3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH2 3,81;3,565000		3,75	tetrahydrofuran
		-0,06	1 beta -C from methylene
CH 2,33		1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine
CH 2,33		1,85	tetrahydrofuran
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1 from methine
		0,20	1 beta -O-C from methine
		-0,10	1 beta -C from methine

Anhang

CH 3,66	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -0-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -0
CH 7,04	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,04	1 -C(C)C
	-0,28	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,04	1 -C=C
CH 7,23	-0,02	general corrections
	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
CH 6,93	0,31	general corrections
	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	-0,05	1 -C=C
CH 6,93	0,10	general corrections
	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
CH 6,97	0,09	general corrections
	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
CH 6,97	0,09	general corrections
	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
CH 7,58	0,09	general corrections
	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*1
CH 6,78	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,10	1 -C(C)C
CH 7,07	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,04	1 -C=C
	-0,08	general corrections
	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
CH 6,93	-0,38	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
	7,26	1-benzene
CH 7,90	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,09	general corrections
	7,26	1-benzene
CH 7,30	0,00	1 -O-C
	0,34	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,30	general corrections
	7,26	1-benzene
CH 7,03	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,04	1 -C=C
	0,32	general corrections
	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections

CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 6,87	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	-0,04	general corrections
CH 7,03	7,26	1-benzene
	-0,34	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -O-C
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 7,18	7,26	1-benzene
	-0,38	1 -O-C
	0,19	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,03	1 -C-O
	0,08	general corrections
CH 6,92	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 6,96	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 7,85	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,44	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,05	general corrections
CH 6,92	7,26	1-benzene
	-0,04	1 -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,32	1 -O-C
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 7,38	7,26	1-benzene
	0,00	1 -O-C
	0,10	1 -1:C*C*C*C*C*1
	0,00	1 -C-O
	0,02	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections

Anhang

CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH 8,29	7,26	1-benzene
	0,19	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,10	1 -C(=O)-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,74	general corrections
CH2 3,92;3,675000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,29	1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
CH 5,38	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 5,28	1,50	methine
	1,28	1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1
	2,10	1 alpha -O
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,10	1 beta -C
CH 4,58	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,50	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 4,08	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH 3,70	1,50	methine
	2,20	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	0,00	1 beta -O
	0,00	1 beta -O
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,82;3,760000	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,10	general corrections
CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections

CH2 3,73	1,37	methylene
	2,20	1 alpha -O
	0,38	1 beta -O-1:C*C*C*C*C*1
	-0,06	1 beta -C
	-0,16	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH2 4,18	1,37	methylene
	0,63	1 alpha -C=C
	2,20	1 alpha -O
	-0,02	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,83	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,10	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,75	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,02	general corrections
CH3 3,85	0,86	methyl
	2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
	0,12	general corrections
H 6,65	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
	0,03	general corrections
H 6,62	5,25	1-ethylene
	1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
	-0,01	1 -C-O cis
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem
H 6,25	5,25	1-ethylene
	0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
	0,64	1 -C-O gem